

Neue Hochtemperatur- Matrixharze für Kohlenstofffaser- Verbundwerkstoffe



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie

der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Christoph Meier, M.Sc.

aus Frankfurt am Main

Referent: Prof. Dr. Matthias Rehahn

Korreferent: Prof. Dr. Markus Biesalski

Tag der Einreichung: 13. März 2017

Tag der mündlichen Prüfung: 03. Juli 2017

Darmstadt 2017

D17

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn und Herrn Prof. Dr. Manfred Döring bei Airbus Group Innovations in der Abteilung Composite Materials & Processes seit Februar 2014 durchgeführt.

Danksagung

Herrn *Prof. Dr. Matthias Rehahn* danke ich für die interessante Aufgabenstellung, die Betreuung und die Durchführung der Promotion.

Ich danke Herrn *Prof. Dr. Manfred Döring* für die tolle Betreuung während der letzten Jahre. Ohne den regelmäßigen Austausch auf fachlicher sowie zwischenmenschlicher Ebene wäre ein Gelingen dieser Arbeit nur sehr schwer gewesen. Danke Manfred!

Meiner Airbus internen Betreuerin Frau *Dr. Patricia Parlevliet* danke ich für die stetige Hilfestellung bei fachlichen Fragen, den zahlreichen Korrekturlesungen von wissenschaftlichen Arbeiten sowie der Dissertation und bei der Unterstützung von betrieblichen Herausforderungen.

Meinen jetzigen und ehemaligen Airbus internen Doktorandenkollegen *Jonas, Tilman, Felipe, Katharina, Sebastian, Daniel, Felix, Fabien, Maxime, Jana, Christopher* und *Mathieu* danke ich für die zahlreichen fachlichen und weniger fachlichen Diskussionen, die lustigen Stundenwährend der Arbeitszeit und während der Kaffeepausen sowie abseits der Arbeit. Auf Details sei hier aus Gründen der Diskretion verzichtet. Auch meinen anderen Kollegen der Abteilung Composite Materials & Processes TX1 danke ich für die gemeinsame Zeit.

Meinen Praktikanten *Michael Kunstmann, Anna Bayersdorfer* und *Julia Weimer* danke ich für ihre engagierte Mitarbeit. Auch meinem Master Studenten *Jan-Pierre Schneider* danke ich für den Beitrag an dieser Arbeit.

Den Mitgliedern der Abteilung Polymersynthese unter der Leitung von Prof. Döring des Fraunhofer-Instituts für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF danke ich für die zahlreichen K_{IC} -Messungen sowie die Hilfestellungen bei fachlichen Fragen.

Ein weiterer Dank gilt meinen Freunden abseits der betrieblichen Tätigkeit sowie abseits der Dissertationsarbeit. Euer Verständnis mir gegenüber weniger freie Zeit mit euch verbringen zu können wiegewohnt ist nicht selbstverständlich. Die freie Zeit, die ich mit euch verbringen konnte und mich mit euch über Themen abseits der Wissenschaft unterhalten konnte hat mich stets geerdet und mir geholfen meine Gedanken neu zu ordnen.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner gesamten Familie. Euer stetiger moralischer Beistand hat mir sehr viel Kraft gegeben und ist mit Worten nicht zu beschreiben.

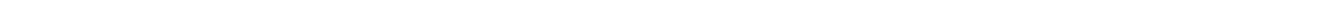
Danke meiner geliebten Ehefrau *Jacqueline*. Du schaffst es in allen Momenten des Zweifels mir neuen Mut zu machen und mich dazu zu bringen, an mich selbst zu glauben. Vielmehr noch danke ich dir, dass du mich liebst, wie ich bin, auch in schwierigen Zeiten.

Danke meiner Tochter *Pauline*. Du zeigst mir jeden Tag aufs Neue, warum es sich lohnt an sich selbst zu arbeiten und warum wir die Verantwortung dafür tragen, mit unserer Arbeit die Welt von morgen ein bisschen besser zu gestalten, denn „*mehr als die Vergangenheit interessiert mich die Zukunft, denn in ihr gedenke ich zu leben*“ (*Albert Einstein*).

„Die Neugier steht immer an erster Stelle eines Problems, das gelöst werden will.“
(Galileo Galilei, 1564 - 1641)



FÜR PAULINE



Zusammenfassung

Die Anwendungen von modernen Epoxidharz-basierten Faserverbundwerkstoffen unter erhöhten Temperaturen in der Luft- und Raumfahrt sind limitiert. Carbonfaserverstärkte Kunststoffe (CFK), welche ausgehend von kommerziell erhältlichen Duromerformulierungen hergestellt werden, weisen im Vergleich zu so genannten Hochtemperaturduromeren, wie beispielsweise Cyanatesterharzen, BMI-Harzen oder Polyimidharzen, verminderte Langzeitstabilitäten unter erhöhten Temperaturen auf. Jedoch sind diese Hochtemperatursysteme vergleichsweise teuer, weisen eine Vielzahl von Nachteilen, wie beispielsweise eine erhöhte Sprödigkeit sowie eine geringe hydrolytische Stabilität auf und zeichnen sich zudem durch Schwierigkeiten in der Verarbeitung aus.

Folglich müssen geeignete Modifikationsstrategien dieser kommerziell erhältlichen Hochtemperaturduromere erarbeitet werden, was das wesentliche Ziel der vorliegenden Promotion darstellt. Diese Modifikationen werden mittels Formulierung von verschiedenen Hochtemperaturharzsystemen durchgeführt. Um die Schlagzähigkeiten der vernetzten Duromerformulierungen zu verbessern, werden zusätzlich unterschiedliche Toughener in Form von Thermoplasten sowie reaktiven Kern / Schale-Polymeren zur Formulierung hinzugegeben.

Drei verschiedene Ansätze der Modifizierung von Hochtemperaturduromeren werden im Rahmen der vorliegenden Studie durchgeführt:

1. Formulierung eines Cyanatesterharzes mit einem Naphthalin-basierten und tetrafunktionalen Epoxidharzes ohne einen signifikanten Verlust der Glasübergangstemperatur T_g des gehärteten Materials. Die vernetzten Duromere weisen eine, im Vergleich zu unmodifizierten Cyanatesterharzen, erhöhte hydrolytische Beständigkeit auf. Zusätzlich wurden CFK-Strukturen mit Hilfe der VARTM-Technologie hergestellt. Diese Faserverbundmaterialien erfüllen die mechanischen Anforderungen und übertreffen sogar die thermischen Anforderungen für Strukturbauteile unter erhöhten Temperaturen in der Luft- und Raumfahrtindustrie.
 2. Synthese und Anwendung in Epoxidharzen von latent härtenden Zink-Imidazol Komplexen für sehr schnelle Vernetzungen von Hochtemperatur-stabilen Epoxidharzformulierungen im Hinblick auf die Verbesserung des Herstellungsprozesses im Sinne von kürzeren Härtungszyklen solcher Harzsysteme.
 3. Formulierung eines Phenylethynyl-terminierten Imids (PETI) mit Cyanatester- sowie Epoxidharzen im Hinblick auf die Ausbildung von interpenetrierenden polymeren Netzwerken (IPN). Die Verknüpfung von zwei bis drei unterschiedlichen Harzsystemen wird über den Einsatz des Phasenvermittlers 2,2'-Diallylbisphenol A (DABPA) realisiert. In diesem Zusammenhang ist die Copolymerisation der Allylfunktionen von DABPA und der Phenylethynylfunktionen des PETI Harzes mittels DSC, DMTA, TGA, FT-IR und REM untersucht.
-

Die dargestellten IPN`s weisen einzigartige Eigenschaften im Sinne der thermischen und mechanischen Leistungsfähigkeiten sowie deren thermisch-hydrolytischer Beständigkeiten im Vergleich zu reinen Cyanatesterharzen auf. Im Gegensatz zu unmodifizierten PETI Systemen können die Harzformulierungen in kommerziellen LCM-Prozessen aufgrund ihrer geringen Viskositäten sowie Schmelztemperaturen zu CFK-Materialien verarbeitet werden. Die hergestellten Faserverbundwerkstoffe erfüllen ebenso die mechanischen Anforderungen und übertreffen die thermischen Anforderungen für Strukturbauteile unter erhöhten Temperaturen in der Luft- und Raumfahrtindustrie.

Den wesentliche Bestandteil dieser Dissertation bildet die Untersuchung sowie die Interpretation der Einflüsse der unterschiedlichen Modifikationen auf die physikalisch / chemischen sowie die mechanischen Eigenschaften (Schlagzähigkeit, Viskosität, Glasübergangstemperatur, thermische- und thermisch hydrolytische Degradation, Wasseraufnahme, Vernetzungsverhalten) der Duromersysteme im Reinharz sowie in den zugehörigen Kohlenstofffaserverbundwerkstoffen.

Abstract

Currently, the applications of epoxy based composites in aerospace parts exposed to higher temperatures are limited. Carbon fiber reinforced composites (CFRP) that are manufactured with commercially available aerospace resins have a minor long-term durability under elevated temperatures compared to other thermoset systems, such as cyanate esters, BMI's or polyimides. However, these systems are relatively costly, have various drawbacks such as an enhanced brittleness and a minor hydrolytic stability and present challenges during processing.

Consequently, suitable modification strategies of these commercially available and so called high temperature resins have to be investigated, which is the main goal of this thesis. These modifications are executed by formulations of various high temperature resin systems. In addition, different modifiers, like thermoplastics and reactive core/shell particles are added to these formulations in order to improve the poor mechanical properties of the thermosets.

In the frame of this thesis, three different approaches for the modification of high temperature resins have been conducted.

1. Formulation of a cyanate ester with a naphthalene-based and tertafunctional epoxy resin without a significant decrease of the glass transition temperature T_g of the cured material. The thermosets show enhanced hydrolytic resistance compared to the unmodified cyanate ester. In addition, CFRP structures are manufactured by vacuum assisted resin transfer molding (VARTM). These composites meet the mechanical requirements and exceed the thermal requirements of the aerospace industry for structural bearing parts under elevated temperatures.
2. Synthesis and application in unreinforced thermosets of zinc-imidazole complexes for latent and very fast curing of high temperature stable epoxy formulations in order to improve the manufacturing process in terms of shorter curing cycles of these resin systems.
3. Formulation of a phenylethynyl-terminated imide (PETI) resin with cyanate esters and epoxies in order to build up interpenetrating polymer networks (IPN). The connection of two or three different thermoset networks is realized by the addition of the compatibiliser 2,2'-Diallylbisphenol A (DABPA). In this regard, the copolymerisation between the allyl-functionalities of DABPA and the phenylethynyl- functionalities of the PETI resin is mechanically postulated on the basis of DSC, DMTA, TGA, FT-IR and SEM characterisations.

The manufactured IPN's present unique properties in terms of thermal, mechanical and hygrothermal resistance compared to the unmodified cyanate ester. Compared to unmodified PETI resins, the new resin formulations can be applied in liquid composite molding (LCM) processes for the manufacturing of CFRP structures since they show very low melting viscosities and melting temperatures. These composites also meet the

mechanical requirements and exceed the thermal properties of the aerospace industry for structural bearing parts under elevated temperatures.

In this regard, the essential elements of this thesis are the investigations and the interpretation of the influences from the above mentioned modifications to the physical / chemical as well as the mechanical properties of the thermoset systems in the unreinforced resins and in the corresponding composites.

1. Publikationen

- [1] C. Meier, P. P. Parlevliet, M. Döring; „Interpenetrating polymer networks formed by cyanate esters and phenylethynyl-terminated imides”; *High Performance Polymers***2016**;DOI: 10.1177/0954008316653996
- [2] C. Meier, P. P. Parlevliet, M. Döring; „High Temperature epoxy resins: Latent curing with various imidazoles and further enhancement of the mechanical and flame retardant properties“; *Proceedings of Thermosets* **2015**, Berlin, Germany.
- [3] C. Meier, P. P. Parlevliet, M. Döring; “Advanced Polyimide based Composites for improved Processing”; *Proceedings of ECCM17***2016**, Munich, Germany.
- [4] P. P. Parlevliet, C. Meier, C. Metzner; “Manufacturing Technologies for novel High Temperature Composites”; *Proceedings of ECCM17***2016**, Munich, Germany.

2. Vorträge

- [1] „High Temperature epoxy resins: Latent curing with various imidazoles and further enhancement of the mechanical and flame retardant properties“; *Thermosets***2015**, Berlin, Germany.
- [2] “Advanced Polyimide based Composites for improved Processing”; *ECCM17 – 17th European Conference on Composite Materials* **2016**, Munich, Germany.

3. Patente

- [1] C. Meier, P. P. Parlevliet, M. Döring; “Hochtemperaturbeständige Duromere auf der Grundlage von Naphthalin-basierten Epoxidharzen und Cyanateestern sowie Verbesserung der Schlagzähigkeit“;WO 2016/095903
 - [2] C. Meier, P. P. Parlevliet, M. Döring; „Flame-retardant, High Temperature resistant Thermosets on the basis of Naphthalene-based Epoxy resins and Cyanate esters“; US2017002191
 - [3] C. Meier, P. P. Parlevliet, M. Döring; „Cyanate Ester/Aryl Ethynyl Polyimide resins for Composite Materials“;US2017002147
-

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abbildungsverzeichnis	iv
Schemaverzeichnis	xii
Tabellenverzeichnis	xiv
Abkürzungsverzeichnis	xvi
Molekülstrukturenverzeichnis	xix
1. ... Einleitung	1
2. ... Aufgabenstellung	5
3. ... Stand der Technik	8
3.1. Epoxidharze	8
3.2. Schlagzähmodifizierung	12
3.3. Cyanatesterharze	15
3.4. Formulierungen von Cyanatesterharzen	19
3.4.1. Cyanatester- Epoxidharze	19
3.4.2. Bismaleimid-Triazin (BT) Harze	23
3.5. Polyimidharze	26
3.6. Weitere Matrixharze für Hochtemperaturanwendungen	33
3.6.1. Benzoxazinharze	33
3.6.2. Phthalonitrilharze	34
4. ... Ergebnisse	36
4.1. Cyanatester- Epoxid Harzsysteme	36
4.1.1. Untersuchung des Vernetzungsverhaltens von Cyanatester-Epoxidharzsystemen und Auswahl der Härter	41
4.1.2. Degradationscharakteristika von Cyanatester- Epoxidharzsystemen	49
4.1.3. Schlagzähmodifizierung von Cyanatester- Epoxidharzen	60
4.1.4. Cyanatester- Epoxid-Matrixharzformulierungen in CFK-Strukturen	70
4.2. Hochtemperaturstabile Epoxidharzsysteme	77
4.2.1. Modifizierung der hochtemperaturstabilen Epoxidharzformulierung	83
4.3. Polyimid basierte interpenetrierende polymere Netzwerke	87
4.3.1. Interpenetrierende polymere Netzwerke basierend auf Cyanatesterharzen und PETI-Harzen	90
4.3.2. Interpenetrierende polymere Netzwerke basierend auf Cyanatesterharzen, Epoxidharzen und PETI-Harzen	119

4.3.3. Interpenetrierende polymere Netzwerke basierend auf Epoxidharzen und PETI-Harzen	124
5. ... Zusammenfassung und Ausblick	137
5.1. Zusammenfassung	137
5.2. Ausblick	140
6. ... Experimenteller Teil	143
6.1. Allgemeine Arbeitsbedingungen	143
6.2. Eingesetzte Chemikalien	146
6.2.1. Bestimmung des Epoxidäquivalentengewichtes (EEW)	148
6.3. Durchführung chemischer Synthesen	149
6.3.1. Darstellung von Zinkdi(cyanat)	149
6.3.2. Darstellung von Zinkdi(thiocyanat)	149
6.3.3. Darstellung von $[\text{Zn}(\text{Imidazol})_2(\text{OCN})_2]$	149
6.3.4. Darstellung von $[\text{Zn}(\text{Imidazol})_2(\text{SCN})_2]$	150
6.3.5. Darstellung von Präpolymer 82, ausgehend von Epoxidharz 73 und 2,2'-Diallylbisphenol A 35	150
6.4. Darstellung der gehärteten Reinharze und Harzformulierungen	152
6.4.1. Polytriazin aus Phenylnovolak Cyanatesterharz 66	152
6.4.2. Harzformulierungen und deren Duromere, bestehend aus Phenylnovolak-Cyanatester 66 und tetrafunktionalem Epoxidharz 64 mit Hilfe von aminischen Härtern	152
6.4.3. Harzformulierungen und deren Duromere, bestehend aus Phenylnovolak Cyanatesterharz 66 und tetrafunktionalem Epoxidharz 64 mit Hilfe der phosphororganischen und phenolischen Oligomere 70 und 7	154
6.4.4. Schlagzähmodifizierung von Matrixharzen, bestehend aus Phenylnovolak Cyanatesterharz 66 und tetrafunktionalem Epoxidharz 64 sowie dem oligomeren DOPO-Salicylaldehyd Addukt 70	155
6.4.5. Imidazol-gehärtete Epoxidharzformulierungen aus tetrafunktionalem Epoxidharz 64 und dem Epoxidharz 73	156
6.4.6. Nicht-kovalente IPN, bestehend aus Phenylnovolak Cyanatesterharz 66 sowie vernetzbaren oligomeren Imiden	156
6.4.7. Kovalente sequentielle IPN, bestehend aus Phenylnovolak Cyanatesterharz 66, APB-ODA-BPDA-PEPA 74 und 2,2'-Diallylbisphenol A 35	157
6.4.8. Kovalente sequentielle IPN, bestehend aus Phenylnovolak Cyanatesterharz 66, Epoxidharz 73, APB-ODA-BPDA-PEPA 74 und 2,2'-Diallylbisphenol A 35	158
6.4.9. Kovalente sequentielle IPN, bestehend aus Epoxidharz 73, APB-ODA-BPDA-PEPA 74 und 2,2'-Diallylbisphenol A 35	159
6.4.10. Kovalente sequentielle IPN, bestehend aus Präpolymer 82 und APB-ODA-BPDA-PEPA 74	160

6.5. Anfertigung von Kohlenstofffaserverstärkten Verbundwerkstoffen	160
6.5.1. Handlaminierverfahren	160
6.5.2. Vacuum assisted resin transfer molding (VARTM)	161
6.5.3. Vacuum Assisted Process (VAP [®])	162
6.5.4. Aufbau der Carbonfaser-Gewebe zur Herstellung von CFK-Strukturen	163
7. ... Anhang	164
7.1. Ultraschalluntersuchungen und Schliffbilder der mittels PEI-Bebinderung im VARTM-Verfahren hergestellten CFK-Laminate aus der Harzformulierung 66/64/70	164
7.2. Thermische und mechanische Kennwerte der Duromere aus 66/74/35	165
7.3. E _A Berechnung der Copolymerisation von APB-ODA-BPDA-PEPA 74 mit 2,2'-Diallylbisphenol A 35 nach Kissinger und Ozawa	165
7.4. Kennwerte der Harzformulierung aus 73/74/35 sowie der korrespondierenden Duromere	170
8. ... Literaturverzeichnis	171

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Entwicklung des Anteils von Faserverbundwerkstoffen an der Gesamtstruktur von Luftfahrzeugen seit 1975. ⁸	2
Abbildung 1.2: links: Qualitative Wärmebildaufnahme der Ablenkung des Abgasstrahls durch den Abwind des Rotors auf den Heckausleger eines Hubschraubers; rechts: Qualitative Wärmebildaufnahme der thermischen Belastung (rote Bereiche) des Heckauslegers eines Helikopters EC135.	3
Abbildung 1.3: Genietetes Hitzeschildes auf thermisch stark belastete Bereiche des Heckauslegers.	4
Abbildung 3.1: Graphische Darstellung der Mechanismen der Schlagzähmodifizierung. 1) Rissüberbrückung; 2) Rissverankerung; 3) Rissumleitung; 4) Partikel induzierte Scherfügung; 5) Ausbildung von Mikrorissen. ³³	12
Abbildung 3.2: Molekulare Darstellung von 2,2'-Bis(4 cyanophenyl)isopropylen 25 und Bis(4-maleimidphenyl)methylen 26	23
Abbildung 3.3: Molekulare Darstellung von 2,2'-Diallylbisphenol A 35	25
Abbildung 3.4: Molekulare Darstellungen der möglichen Konformationen der gebildeten Polyen-Strukturen im Laufe der Ethin-Ethin-Addition von Phenylethynyl-terminierten Imiden. ¹⁰⁷	32
Abbildung 4.1: Strukturformel des Naphthalin-basierten tetrafunktionalen Epoxidharzes 64	37
Abbildung 4.2: Strukturformel des Phenylnovolak Cyanatesterharzes 66	38
Abbildung 4.3: Dynamische Löslichkeitsuntersuchungen mit dem Phenylnovolak Cyanatesterharz 66 (helle Phase) und dem Naphthalin-basierten tetrafunktionalen Epoxidharz 64 (braune Phase) unter dem Lichtmikroskop mit einer Heizrate von 1 K/min.	39
Abbildung 4.4: Graphische Darstellung der Abhängigkeit von T_g (schwarz), T_{onset} (rot) sowie T_d (blau) der bei 240°C getemperten Duromere vom Gewichtsanteil von 64 in einer Formulierung, bestehend aus 66 und 64	40
Abbildung 4.5: DSC-Spektrum einer Mischung aus Cyanatesterharz 66 und Epoxidharz 64 (1/0,3 (w/w)). Heizrate: 5 K/min; Spülgas: N ₂	41
Abbildung 4.6: DSC-Spektrum einer Harzformulierung bestehend aus Phenylnovolak Cyanatesterharz 66 und Naphthalin-basierten tetrafunktionalen Epoxidharz 64 (1/0,3 (w/w)) sowie 1 Gew.-% 3,5-Diethyltoluol 2,4 diamin 67	42
Abbildung 4.7: FT-IR Spektren einer Duromerformulierung, bestehend aus 66 und 64 (1/0,3 (w/w)) sowie 1 Gew.-% 3,5-Diethyltoluol 2,4 diamin 67 . Oben (blau): ungehärtete Harzformulierung. Mitte (lila): gehärtet bei 150°C für 4 h. Unten (rot): nachgehärtet bei 200°C für 4 h.	43
Abbildung 4.8: DMTA-Spektrum einer bei 150°C gehärteten (schwarz) und bei 200°C getemperten (rot) Harzformulierung, bestehend aus Phenylnovolak Cyanatesterharz 66 und Naphthalin-basierten tetrafunktionalen Epoxidharz 64 (1/0,3 (w/w)) sowie 1 Gew.-% 3,5-Diethyltoluol-2,4-diamin 67 . Links: tan(δ)-Kurve. Rechts: Speichermodul G' . Heizrate: 3 K/min; Deformation: 0,05 %.	44

Abbildung 4.9: Eingesetzte Diamine zur Vernetzung des Duromersystems, bestehend aus 64 und 66 : 3,5-Diethyltoluol-2,4- diamin 67 , 6-Methyl-2,4-bis(methylthio)phenylen-1,3-diamin 68 , 4,4' -Methylenbis(N-sec-butylanilin) 69	44
Abbildung 4.10: Glasübergangstemperaturen der Materialien, bestehend aus 64 und 66 (1/3 (w/w)) mit den verschiedenen Diaminen 67 , 68 und 69 sowie ohne zugesetzten Härter. In allen Duromeren wurde ein Gewichtsanteil von 1 Gew.-% Härter bezogen auf die Gesamtmasse an 64 und 66 verwendet.	45
Abbildung 4.11: Molekulare Darstellung der verwendeten phosphororganischen und phenolischen Härter 70 und 71	46
Abbildung 4.12: DSC-Spektrum der Vernetzung von 64 und 66 (1/3 (w/w)) in Kombination mit den phenolischen Härtern 70 (schwarz) und 71 (rot). Heizrate: 5 K/min; Spülgas: N ₂	47
Abbildung 4.13: Graphische Zusammenfassung der Abhängigkeit von T _g (Vierecke, durchgehende Trendlinie) und T _{onset} (Dreiecke, gestrichelte Trendlinie) vom Gewichtsanteil der phenolischen Härter 70 (schwarz) und 71 (rot) der Duromere aus dem Phenylnovolak Cyanatesterharz 66 und dem Naphthalin-basierten tetrafunktionalen Epoxidharz 64 (Gewichtsverhältnis = 3/1 (w/w)).	48
Abbildung 4.14: Ergebnis der TGA-Experimente des Duromers, bestehend aus 66 , 64 und 70 (70 Gew.-% / 21 Gew.-% / 9 Gew.-%). Heizrate: 10 K/min, Spülgas: Luft.	50
Abbildung 4.15: FT-IR-Spektren der Gasphase, entnommen aus der TGA-Messung mit einer Heizrate von 10 K/min unter N ₂ -Atmosphäre des Duromers, bestehend aus Phenylnovolak Cyanatesterharz 66 / Naphthalin-basierten tetrafunktionalen Epoxidharz 64 / DOPO-Salicylaldehyd-Addukt 70 (72 Gew.-% / 22 Gew.-% / 7 Gew.-%).	52
Abbildung 4.16: Ergebnisse der thermooxidativen Degradation der Duromere, bestehend aus 66 , 64 und 70 (72 Gew.-% / 22 Gew.-% / 7 Gew.-%) (schwarz = 210°C, rot = 220°C, blau = 250°C). Links: Vergleich des neuen Duromers mit gehärtetem M18/1 Reinharzfilm (pink = 210°C, grün = 220°C); Rechts: Vergleich des neuen Duromers mit dem reinen Cyanatesterharz 66 , gehärtet mit Nonylphenol/ Mangannaphthenat (orange = 220°C, lila = 250°C). Die gestrichelten Linien stellen die Referenzmaterialien dar.	53
Abbildung 4.17: Gesamte Aufgenommene Wassermenge in Gew.-% von Duromeren, bestehend aus dem Phenylnovolak Cyanatesterharz 66 , Naphthalin-basierten tetrafunktionalen Epoxidharz 64 und DOPO-Salicylaldehyd-Addukt 70 (schwarze Quadrate) sowie dem Phenylnovolak Cyanatesterharz 66 , gehärtet mit Nonylphenol und Mangannaphthenat (rote Kreise) nach Immersion in 100°C heißem dest. Wasser.	54
Abbildung 4.18: Reversibel aufgenommener Wassergehalt mittels Diffusion in Gew.-% (links) und irreversibel aufgenommener Wassergehalt mittels Reaktion in Gew.-% (rechts) durch Immersion der Duromere in 100°C heißem dest. Wasser. Schwarze Quadrate: Duromer, bestehend aus 66/64/70 ; Rote Kreise: Duromer, bestehend aus 66 , gehärtet mit Nonylphenol/Mangannaphthenat.	56
Abbildung 4.19: Links: Prüfkörper, bestehend aus dem Duromer 66 , gehärtet mit Nonylphenol/Mangannaphthenat nach der Immersion in 100°C heißem dest. Wasser; Rechts: Prüfkörper, bestehend aus dem Duromer 66/64/70 nach der Immersion in 100°C	

heißem dest. Wasser. Die Prüfkörper sind von links nach rechts und oben nach unten mit zunehmender Immersionszeit angeordnet.	57
Abbildung 4.20: Lichtmikroskopische Aufnahmen der gehärteten Prüfkörper, bestehend aus gehärtetem 66 nach der Immersion in 100°C heißem dest. Wasser sowie Rücktrocknung im Vakuum.	58
Abbildung 4.21: Irreversibel aufgenommene Wassermenge in Gew.-% der gehärteten Harzformulierung aus 66/64/70 (schwarze Vierecke) im Vergleich zur Änderung der Glasübergangstemperatur T_g als Funktion der Immersionszeit in 100°C heißem dest. Wasser und Rücktrocknung im Vakuum bei 50°C (blaue Dreiecke).	59
Abbildung 4.22: Links: DMTA Spektrum einer gehärteten und PES-modifizierten Formulierung von 66/64/70 (9 Gew.-% PES). Rechts: DMTA Spektrum einer gehärteten und PEI-modifizierten Formulierung von 66/64/70 (9 Gew.-% PEI). Schwarz: $\tan(\delta)$, Rot: Speichermodul G' . Heizrate: 3 K/min; Deformation: 0,05 %.	63
Abbildung 4.23: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der mittels DCM angeätzten Oberfläche des PEI-modifizierten Duromers, bestehend aus 66/64/70 . Oben links: 3 Gew.-% PEI; oben rechts: 7 Gew.-% PEI; unten rechts und unten links: 9 Gew.-% PEI. ...	64
Abbildung 4.24: REM Aufnahmen der Bruchfläche einer K_{IC} -Probe von dem mit 9 Gew.-% PEI-modifizierten Duromer 66/64/70	66
Abbildung 4.25: DMTA-Spektren der Kern / Schale-Polymer-modifizierten Duromere, bestehend aus 66/64/70 . Links: $\tan(\delta)$, rechts: Speichermodul G' . Heizrate: 3 K/min; Deformation: 0,05 %.	68
Abbildung 4.26: REM-Aufnahmen der Bruchfläche der K_{IC} -Proben der gehärteten Formulierungen, bestehend aus 66/64/70 in Kombination mit 9 Gew.-% verschiedener Kern/Schale-Polymere. Oben: ABEP2240, Mitte: ABEP5341, Unten: XP10669.	69
Abbildung 4.27: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschnitts der mit Hilfe der Harzformulierung 66/64/70 , dem Thermoplasten PEI sowie dem Gewebe G0939 mittels Handlaminieren gefertigten CFK-Laminats.	71
Abbildung 4.28: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Löslichkeit des PEI Vlies in der Formulierung 66/64/70 mit dem im VARTM-Verfahren angewendetem Heizzyklus.	72
Abbildung 4.29: Schliffbilder und Hilfsreflektorecho der Ultraschalluntersuchung eines 4 mm dicken CFK-Laminats, hergestellt aus 66/64/70 + PEI-Vlies + G0939 mittels VARTM. ..	73
Abbildung 4.30: Oben links: ILSS-Kennwerte) in Abhängigkeit der Prüftemperatur des CFK-Laminats aus 66/64/70 , PEI-Vlies und G0939-Gewebe hergestellt mit Hilfe von VARTM (schwarze Quadrate) sowie des Referenzmaterials von M18/1 ¹³⁵ (rote Dreiecke. Oben rechts: ILSS-Kennwerte in Abhängigkeit der thermooxidativen Alterungszeit des CFK-Materials aus 66/64/70 , PEI-Vlies und G0939-Gewebe, gemessen bei RT (Schwarze Quadrate: Thermooxidative Alterung bei 200°C; Rote Quadrate: Thermooxidative Alterung bei 250°C). Unten: ILSS-Kennwerte in Abhängigkeit der Prüftemperatur des feuchten CFK-Materials aus 66/64/70 , PEI-Vlies und G0939-Gewebe, wobei die Prüfkörper vor der Prüfung in 70°C warmen destillierten Wasser für zwei Wochen konditioniert wurden.	74

Abbildung 4.31: Druckfestigkeiten der CFK-Materialien, hergestellt aus der Harzformulierung 66/64/70 sowie PEI-Vlies und G0939-Gewebe mittels VARTM im Vergleich zur M18/1-Referenz ¹³⁵	75
Abbildung 4.32: Strukturformel des Epoxidharzes 73	77
Abbildung 4.33: Isotherme Viskositätsmessung einer Epoxidharzformulierung aus 73 und 64 (2 / 1 (w/w)) bei 105°C und 110°C.....	78
Abbildung 4.34: DSC-Spektren der Epoxidharzformulierung 73/64 (2/1 (w/w)) mit unterschiedlicher Konzentration des Härterkomplexes $[\text{Zn}(\text{1CE2E4MeI})_2(\text{OCN})_2]$. Heizrate: 5 K/min; Spülgas: N_2	82
Abbildung 4.35: Links: Rheologiemessung der Epoxidharzformulierung 73/64 (2/1 (w/w)) + 5 Gew.-% $[\text{Zn}(\text{1CE2E4MeI})_2(\text{OCN})_2]$. Heizrate: 3 K/min, Deformation: 100%; Frequenz: 1 Hz. Rechts: Isotherme DSC-Messung der Epoxidharzformulierung 73/64 (2/1 (w/w)) mit $[\text{Zn}(\text{1CE2E4MeI})_2(\text{OCN})_2]$ bei 120°C. Spülgas: N_2	83
Abbildung 4.36: DMTA Spektren der Kern / Schale-Polymer-modifizierten Duomere, bestehend aus 73/64 (2/1 (w/w)) + 5 Gew.-% $[\text{Zn}(\text{1CE2E4MeI})_2(\text{OCN})_2]$. Links: $\tan(\delta)$, rechts: Speichermodul G' . Heizrate: 3 K/min; Deformation: 0,5 %.....	84
Abbildung 4.37: REM-Aufnahmen der Bruchfläche von K_{IC} -Prüfkörpern, bestehend aus 73/64 (2/1 (w/w)) + 5 Gew.-% $[\text{Zn}(\text{1CE2E4MeI})_2(\text{OCN})_2]$ in Kombination mit verschiedenen Toughenern: Oben links: Ohne Toughener, oben rechts: 9 Gew.-% POSS, unten links: 9 Gew.-% ABEP2240, unten rechts: 9 Gew.-% ABEP5341.....	85
Abbildung 4.38: Darstellung der unterschiedlichen Formen interpenetrierender polymerer Netzwerke (IPN). ¹⁴⁰	88
Abbildung 4.39: 1) Darstellung der Ausbildung eines nicht-kovalent verknüpften und sequentiell gebildeten IPN der Komponenten A und B und 2) eines kovalent verknüpften und sequentiell gebildeten IPN der Komponenten A und B sowie dem Phasenvermittler Y.	89
Abbildung 4.40: Molekulare Strukturformeln von APB-ODA-BPDA-PEPA 74 ⁹⁸ , Citraconsäure-terminiertes Imid 75 sowie PDA-FDA-EBPA-PEPA 76 ^{142, 143}	90
Abbildung 4.41: DMTA-Spektren der Duomere, bestehend aus Phenylnovolak Cyanatesterharz 66 in Kombination mit APB-ODA-BPDA-PEPA 74 (schwarz), Citraconsäure-terminierten Imid 75 (blau) und PDA-FDA-EBPA-PEPA 76 (rot). In allen Fällen wurden 25 Gew.-% oligomeres Imid verwendet. Links: $\tan(\delta)$, rechts: Speichermodul G' . Heizrate: 3 K/min, Deformation: 0,05%, Frequenz: 1 Hz.....	92
Abbildung 4.42: Schwarz: DSC-Spektrum einer Formulierung aus Phenylnovolak Cyanatesterharz 66 und APB-ODA-BPDA-PEPA 74 (1/0,2 (w/w)); Rot: DSC-Spektrum von Phenylnovolak Cyanatesterharz 66 . Heizrate: 5 K/min, Spülgas: N_2	93
Abbildung 4.43: Schwarz: DSC-Spektrum einer bei 250°C gehärteten Formulierung aus Phenylnovolak Cyanatesterharz 66 und APB-ODA-BPDA-PEPA 74 (1/0,2 (w/w)). Blau: DSC-Spektrum von reinem APB-ODA-BPDA-PEPA 74 . Heizrate: 5 K/min, Spülgas: N_2	94
Abbildung 4.44: Abhängigkeit der Reaktionsenthalpie der Harzformulierung, bestehend aus 66 und 74 vom Gewichtsanteil von APB-ODA-BPDA-PEPA 74 , gemessen mit DSC (Heizrate: 5 K/min, Spülgas: N_2).....	95

Abbildung 4.45: tan(δ)-Kurven der DMTA-Spektren eines bei 250°C gehärteten Duromers aus 66/74 (1/0,2 (w/w)) (schwarz) sowie eines bei 300°C getemperten Duromers aus 66/74 (1/0,2 (w/w)) (rot). Heizrate: 3 K/min, Deformation: 0,05%, Frequenz: 1Hz.	96
Abbildung 4.46: Schwarz: DSC-Spektrum einer nicht gehärteten Formulierung aus Phenylnovolak Cyanatesterharz 66 und APB-ODA-BPDA-PEPA 74 (1/0,2 (w/w)) mit 4 Gew.-% DABPA 35 ; Rot: DSC-Spektrum von reinem Phenylnovolak Cyanatesterharz 66 . Heizrate: 5 K/min, Spülgas: N ₂	97
Abbildung 4.47: Rot: DSC-Spektrum einer bei 250°C gehärteten Formulierung aus Phenylnovolak Cyanatesterharz 66 und APB-ODA-BPDA-PEPA 74 (1/0,2 (w/w)) mit 4 Gew.-% DABPA 35 . Schwarz: DSC-Spektrum einer bei 250°C gehärteten Formulierung aus Phenylnovolak Cyanatesterharz 66 und APB-ODA-BPDA-PEPA 74 (1/0,2 (w/w)). Blau: DSC-Spektrum von reinem APB-ODA-BPDA-PEPA 74 . Heizrate: 5 K/min, Spülgas: N ₂	98
Abbildung 4.48: DMTA-Spektren eines bei 250°C gehärteten Duromers aus 66/74 (1/0,2 (w/w)) mit 4 Gew.-% DABPA 35 (schwarz) sowie eines bei 300°C getemperten Duromers aus 66/74 (1/0,2 (w/w)) mit 4 Gew.-% DABPA 35 (rot). Heizrate: 3 K/min, Deformation: 0,05%, Frequenz: 1Hz.	101
Abbildung 4.49: Oben links, Mitte, rechts: REM-Aufnahmen der Bruchfläche einer bei 250°C gehärteten Formulierung aus 66/74 (1/0,2 (w/w)). Unten links, Mitte, rechts: REM-Aufnahmen der Bruchfläche einer bei 300°C getemperten Formulierung aus 66/74 (1/0,2 (w/w)).	102
Abbildung 4.50: Oben links, Mitte, rechts: REM-Aufnahmen der Bruchfläche einer bei 250°C gehärteten Formulierung aus 66/74 (1/0,2 (w/w)) mit 4 Gew.-% 2,2'-Diallylbisphenol A 35 . Unten links, Mitte, rechts: REM-Aufnahmen der Bruchfläche einer bei 300°C getemperten Formulierung aus 66/74 (1/0,2 (w/w)) mit 4 Gew.-% 2,2'-Diallylbisphenol A 35	103
Abbildung 4.51: Schwarz: DSC-Spektrum einer Mischung von APB-ODA-BPDA-PEPA 74 mit 2,2'-Diallylbisphenol A 35 (1/2 (w/w)). Rot: DSC-Spektrum von APB-ODA-BPDA-PEPA 74 . Heizrate: 5 K/min, Spülgas: N ₂	104
Abbildung 4.52: Graphische Zusammenfassung der Eigenschaften der Formulierung sowie der korrespondierenden Duromere, bestehend aus Phenylnovolak Cyanatester 66 , APB-ODA-BPDA-PEPA 74 und 2,2'-Diallylbisphenol A 35 in Abhängigkeit des Imidanteils.	106
Abbildung 4.53: Normalisierte Darstellung der TGA-Kurven der Duromere aus Phenylnovolak Cyanatesterharz 66 , APB-ODA-BPDA-PEPA 74 mit (roter Graph) und ohne (schwarzer Graph) den Zusatz von 2,2'-Diallylbisphenol A 35 . Heizrate: 10 K/min, Spülgas: Luft.	107
Abbildung 4.54: FT-IR-Spektren der Gasphase, entnommen aus der TGA-Messung eines Duromers aus Phenylnovolak Cyanatesterharz 66 (86,25 Gew. %), APB-ODA-BPDA-PEPA 74 (11 Gew.-%) und 2,2'-Diallylbisphenol A 35 (2,75 Gew.-%) bei einer Heizrate von 10 K/min. Spülgas: N ₂	109
Abbildung 4.55: Graphische Darstellung des Masseverlusts hervorgerufen durch thermooxidative Degradation des gehärteten Phenylnovolak Cyanatesterharzes 66 (220°C = schwarz, 250°C = rot), des Duromers aus Phenylnovolak Cyanatesterharz 66 ,	

APB-ODA-BPDA-PEPA 74 und 2,2'-Diallylbisphenol A 35 (210°C = blau, 220°C = Fuchsia, 250°C = grün) sowie des gehärteten Reinharzfilms aus M18/1 (210°C = dunkelblau, 220°C = lila). Die gestrichelten Linien stellen die Referenzmaterialien dar.	110
Abbildung 4.56: Gesamte aufgenommene Wassermenge in Gew.-% des gehärteten Phenylnovolak Cyanatesterharzes 66 (schwarze Quadrate) sowie des IPN, bestehend aus Phenylnovolak Cyanatesterharz 66 , APB-ODA-BPDA-PEPA 74 und 2,2'-Diallylbisphenol A 35 (rote Dreiecke) nach Einlagerung in 100°C heißem dest. Wasser.	111
Abbildung 4.57: Reversibel (schwarze Quadrate) sowie irreversibel (blaue Dreiecke) aufgenommene Wassermenge in Gew.-% des IPN aus Phenylnovolak Cyanatesterharz 66 , APB-ODA-BPDA-PEPA 74 und 2,2'-Diallylbisphenol A 35 nach Einlagerung in 100°C heißem dest. Wasser und Rücktrocknung bei 50°C im Vakuum.	113
Abbildung 4.58: Irreversibel aufgenommene Wassermenge in Gew.-% des IPN aus 66/74/35 im Vergleich zur Änderung der Glasübergangstemperatur T_g als Funktion der Immersionszeit in 100°C heißem dest. Wasser und Rücktrocknung im Vakuum bei 50°C.	114
Abbildung 4.59: Isotherme Viskositätsmessungen der Formulierung 66/74/35 . Links: Isotherme bei 120°C und 130°C, rechts: Isotherme bei 150°C. Deformation: 100 %, Frequenz: 1 Hz.	116
Abbildung 4.60: Schliffbilder von 2 mm dicken CFK-Laminaten, hergestellt aus der Harzformulierung 66/74/35 + G0939-Gewebe mittels Handlaminieren (oben links und rechts) und VARTM (unten links und rechts).	117
Abbildung 4.61: ILSS-Werte der CFK-Materialien, hergestellt mittels Handlaminieren (Handlam.) sowie VARTM aus der Harzformulierung aus 66/74/35 und G0939-Gewebe.	118
Abbildung 4.62: DSC-Spektren einer ungehärteten (schwarz) sowie einer bei 250°C für 1,5h gehärteten (rot) Harzformulierung aus 54 Gew.-% 66 , 27 Gew.-% 73 , 15 Gew.-% 74 sowie 4 Gew.-% 35 . Heizrate: 5 K/min, Spülgas: N ₂ .	120
Abbildung 4.63: DMTA-Spektrums der bei 250°C gehärteten (schwarz) sowie bei 300°C getemperten (rot) Harzformulierungen, bestehend aus 54 Gew.-% 66 , 27 Gew.-% 73 , 15 Gew.-% 74 sowie 4 Gew.-% 35 . Heizrate: 3 K/min, Deformation: 0,05%, Frequenz: 1 Hz.	121
Abbildung 4.64: REM Aufnahmen der gehärteten (250°C, 1,5 h, oben links und rechts) sowie getemperten (300°C, 2,5 h, unten links und rechts) Formulierungen, bestehend aus 54 Gew.-% 66 , 27 Gew.-% 73 , 15 Gew.-% 74 sowie 4 Gew.-% 35 .	123
Abbildung 4.65: HPLC-Chromatogramme der Reaktionsmischung aus Epoxidharz 73 und 2,2'-Diallylbisphenol A 35 mit 0,1 Gew.-% PPh ₃ bei 95°C: Reaktionszeiten (von unten nach oben) t_R = 17 min, 30 min, 1 h, 3 h. Gradient: 55% - 100% Acetonitril zu Wasser in 20 min, Säule: C18 YMC-Pack ODS-A.	126
Abbildung 4.66: FT-IR-Spektren von 2,2'-Diallylbisphenol A 35 (Rot, unten), Epoxidharz 73 (Lila, Mitte) und der Reaktionsmischung aus beiden Edukten mit 0,1 Gew.-% Triphenylphosphan nach 3 h Reaktionszeit bei 95°C (Blau, oben). Oberes Spektrum:	

Gesamter Wellenzahlbereich von 550 cm ⁻¹ bis 3700 cm ⁻¹ ; Unteres Spektrum: Wellenzahlbereich von 800 cm ⁻¹ bis 1000 cm ⁻¹	127
Abbildung 4.67: Dynamischer Löslichkeitsversuche mit APB-ODA-BPDA-PEPA 74 (fest bei 100°C) und der Präpolymerisierung, bestehend aus Präpolymer 82 sowie Überschuss von 2,2'-Diallylbisphenol A 35 (flüssig bei 100°C) unter dem Lichtmikroskop mit einer Heizrate von 1 K/min.	128
Abbildung 4.68: Schwarz: DSC-Spektrum einer nicht gehärteten Präpolymermischung, bestehend aus Präpolymer 82 und 2,2'-Diallylbisphenol A 35 sowie APB-ODA-BPDA-PEPA 74 ($\omega_{74} = 0,1$ (w/w)); Grün: DSC-Spektrum von ungehärtetem Epoxidharz 73 , Blau: DSC-Spektrum von ungehärtetem APB-ODA-BPDA-PEPA 74 . Heizrate: 5 K/min, Spülgas: N ₂	129
Abbildung 4.69: Links: DSC-Spektrum einer Formulierung, bestehend aus Epoxidharz 73 , 2,2'-Diallylbisphenol A 35 und APB-ODA-BPDA-PEPA 74 (1/0,05/0,05 (w/w/w)) mit 3 Gew.-% [Zn(1CE2E4MeI) ₂ (OCN) ₂]. Rechts: Schwarz: DSC-Spektrum einer bei 200°C für 30 min gehärteten Formulierung, bestehend aus 73 , 35 und 74 (1/0,05/0,05 (w/w/w)) mit 3 Gew.-% [Zn(1CE2E4MeI) ₂ (OCN) ₂]; Grün: DSC-Spektrum von ungehärtetem Epoxidharz 73 , Blau: DSC-Spektrum von ungehärtetem APB-ODA-BPDA-PEPA 74 . Heizrate: 5 K/min, Spülgas: N ₂	131
Abbildung 4.70: Schwarz: DMTA-Spektren der gehärteten Harzformulierungen aus dem Epoxidharz 73 , 2,2'-Diallylbisphenol A 35 und APB-ODA-BPDA-PEPA 74 (1/0,05/0,05 (w/w/w)) + 3 Gew.-% [Zn(1CE2E4MeI) ₂ (OCN) ₂]. Schwarz: Gehärtet bei 200°C für 30 min; Rot: Getempert bei 250°C für 1 h. Heizrate: 3 K/min, Deformation: 0,05%, Frequenz: 1Hz.	132
Abbildung 4.71: Gesamte Wasseraufnahme der Duomere aus Epoxidharz 73 / APB-ODA-BPDA-PEPA 74 / 2,2'-Diallylbisphenol A 35 (1/0,05/0,05 (w/w/w)), katalysiert mit 3 Gew.-% [Zn(1CE2E4MeI) ₂ (OCN) ₂] in Abhängigkeit des Anteils an 74 in der Gesamtformulierung nach Einlagerung in dest. Wasser für 14 Tage bei 70°C.	133
Abbildung 4.72: Isotherme Viskositätsmessungen der ungehärteten Harzformulierung aus Epoxidharz 73 / APB-ODA-BPDA-PEPA 74 / 2,2'-Diallylbisphenol A 35 (1/0,05/0,05 (w/w/w)), katalysiert mit 3 Gew.-% [Zn(1CE2E4MeI) ₂ (OCN) ₂]. Deformation: 100%, Frequenz: 1 Hz.	134
Abbildung 4.73: Lichtmikroskopische Aufnahme des Querschnitts der CFK-Laminate, hergestellt aus Epoxidharz 73 , APB-ODA-BPDA-PEPA 74 und 2,2'-Diallylbisphenol A 35 (1/0,05/0,05 (w/w/w)), katalysiert mit 3 Gew.-% [Zn(1CE2E4MeI) ₂ (OCN) ₂] in Kombination mit G0939-Gewebe.	135
Abbildung 4.74: ILSS-Werte der CFK Materialien, hergestellt mittels Handbebindern aus dem Epoxidharz 73 , APB-ODA-BPDA-PEPA 74 , 2,2'-Diallylbisphenol A 35 , katalysiert mit [Zn(1CE2E4MeI) ₂ (OCN) ₂] und G0939-Gewebe.	136
Abbildung 5.1: Wassergehalt nach Immersion in 100°C heißem dest. Wasser der Duomere, bestehend aus gehärtetem 66 (schwarze Quadrate), 66/64/70 (rote Kreise), 66/74/35 (blaue Dreiecke). Links: Reversible Wasseraufnahme durch Diffusion; Rechts: Irreversible Wasseraufnahme durch Degradation des Polymernetzwerks.	139

Abbildung 5.2: Molekulare Darstellung der Arylethynyl-terminierten Imide in Anlehnung an die dargestellten Imide von Wright und Schorzman ¹⁶⁷	140
Abbildung 6.1: Maße der Aluminium-Gießform. Maßeinheiten sind in Millimeter angegeben.	143
Abbildung 6.2: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Darstellung eines handlaminierten CFK Laminats.	161
Abbildung 6.3: VARTM-Versuchsaufbau mit Drucktopf, Heizschlauch, Presse / Presswerkzeug und Vakuumanschluss.	161
Abbildung 6.4: Seitliche Ansicht des VARTM-Aufbaus.	162
Abbildung 6.5: Ansicht von oben auf den VARTM-Aufbau. Darstellung des Ringangusses um das Laminat.	162
Abbildung 6.6: Schematische Darstellung des VAP [®] -Aufbaus.	163
Abbildung 7.1: Schliffbilder und Hilfsreflektorecho der Ultraschalluntersuchung eines 2 mm dicken CFK Laminats, hergestellt aus 66/64/70 + PEI-bebindertem G0939 mittels VARTM.	164
Abbildung 7.2: Schliffbilder und Hilfsreflektorecho der Ultraschalluntersuchung eines 4 mm dicken CFK Laminats, hergestellt aus 66/64/70 + PEI-bebindertem G0939 mittels VARTM.	164

Schemaverzeichnis

Schema 3.1: Schematische Darstellung der kommerziellen Synthese von DGEBA 3 , ausgehend von Epichlorhydrin 1 und Bisphenol A 2 . ¹¹	8
Schema 3.2: Schematische Darstellung der Vernetzungsreaktionen von Epoxidharzen 4 : A) Coreaktive Vernetzung mit Hilfe von Nukleophilen 5 ; B) Katalytische Vernetzung mit Hilfe von Lewis-Basen B ; C) Katalytische Vernetzung mit Hilfe von Lewis-Säuren SH . ^{11, 14}	9
Schema 3.3: Schematische Darstellung der Vernetzung von Epoxidharzen 4 mit Hilfe von Aminen 6 (A), beziehungsweise Anhydriden 7 (B). ¹⁵	10
Schema 3.4: Anionische Homopolymerisation von Epoxiden mit Hilfe von Lewis-Basen B durch Deprotonierung von inhärenten Hydroxiden. ¹¹	11
Schema 3.5: Anionische Homopolymerisation von Epoxiden mit Hilfe von Lewis-Basen B durch Aktivierung von sauren Coreaktanden. ^{11, 23}	11
Schema 3.6: Schematische Darstellung der Herstellung von Cyanatesterharzen 11 ausgehend von Phenolen 8 und Cyanbromid 9 . ⁴⁶	15
Schema 3.7: Schematische Darstellung der Ausbildung von Triazin 16 , ausgehend von Cyanatestern 13 mit Hilfe von phenolischen Co-Katalysatoren 14 . ⁵⁰	16
Schema 3.8: Schematische Darstellung der Ausbildung von Triazin 16 , ausgehend von Cyanatestern 13 mit Hilfe von aminischen Co-Katalysatoren 17 . ⁵⁰	17
Schema 3.9: Schematische Darstellung der Cyclotrimerisierung von drei Cyanatestermonomeren katalysiert mit Hilfe eines Übergangsmetallkatalysators M^{++} sowie eines Co-Katalysators. ^{54, 55}	17
Schema 3.10: Schematische Darstellung der Bildung von Oxazolidinon 20 , ausgehend von Cyanatester 13 und Epoxid 4 . ^{50, 69, 74}	20
Schema 3.11: Schematische Darstellung der Bildung von Carbamaten 22 , ausgehend von Cyanatestern 13 und Wasser sowie deren thermische Zersetzung.	21
Schema 3.12: Schematische Darstellung des Mechanismus der hydrolytischen Degradation von Polytriazinen. ⁸⁰	22
Schema 3.13: Postulierter Mechanismus der Copolymerisation von Cyanatesterharz 27 und Bismaleimid 28 . ⁸¹	24
Schema 3.14: Von Hamerton und Barton nachgewiesener Mechanismus zur Vernetzung mittels En-Diels-Alder-Reaktionsfolge von Cyanatester- und Bismaleimidharzen mit Hilfe von allylischen Phasenvermittlern. ⁵¹	25
Schema 3.15: Schematische Darstellung der Darstellung und Vernetzung von PMR Polyimid-Harzen.	27
Schema 3.16: Schematische Darstellung der Synthese von Phenylethynyl-terminierten Imiden. ⁹⁹	29
Schema 3.17: Schematische Darstellung der Vernetzung über Ethin-Ethin-Additionen von PETI-Oligomeren, experimentell nachgewiesen mit ¹³ C-NMR spektroskopischen Untersuchungen. ¹⁰⁶	31
Schema 3.18: Schematische Darstellung der ROP von Benzoxazinen 52 . ¹¹⁵	33

Schema 3.19: Schematische Darstellung der Synthese von Polyphthalonitrilnetzwerken 56 ausgehend von Diphthalonitrilen 54 und aromatischen Diaminen 55 . ¹¹⁶	34
Schema 4.1: Syntheseroute von Ho et al. ¹²³ der dargestellten Naphthalin-basierten Epoxidharze 61 und 62 sowie von 63	36
Schema 4.2: Darstellung der Hauptpyrolyseprodukte von aromatischen Polytriazinen.	51
Schema 4.3: Darstellung der Hauptpyrolyseprodukte von Oxazolidinon. ¹³²	51
Schema 4.4: Chemisch-katalysierte Hydrolyse von Oxazolidinon nach Buur und Bundgaard. ¹³⁶	55
Schema 4.5: Reaktionsgleichungen der Darstellung der Di(imidazol)zinkdicyanat und -dithiocyanat-Komplexe.	79
Schema 4.6: Reaktionsgleichung der thermischen Zersetzung von Di(imidazol)zinkdicyanat und dithiocyanat-Komplexen und der darauf folgenden Initiierung der anionischen Homopolymerisation von Epoxidharzen.	80
Schema 4.7: Postulierter Mechanismus der Vernetzungsreaktion Phenylnovolak Cyanatesterharz 66 und APB-ODA-BPDA-PEPA 74 mit 2,2'-Diallylbisphenol A 35	99
Schema 4.8: Darstellung der Hauptpyrolyseprodukte des kovalenten sequentiellen IPN der Struktur 79	108
Schema 4.9: Hydrolytische Spaltung von Imiden nach Genies et al. ¹⁶¹	113
Schema 4.10: Mesomeriestabilisierung der Iminocarbonatfunktion.	115
Schema 4.11: Schematische Darstellung der Syntheserouten des Duomers 83 : A) Nukleophile Addition von 2,2'-Diallylbisphenol A 35 an das Epoxidharz 73 mit Hilfe der Katalysatoren Triphenylphosphan oder Triethanolamin unter Bildung des Präpolymers 82 und anschließende Vernetzung mit APB-ODA-BPDA-PEPA 74 . B) Direkte Synthese von 83 , ausgehend von dem Epoxidharz 73 , 2,2'-Diallylbisphenol A 35 und APB-ODA-BPDA-PEPA 74 mittels Zugabe von latent initiiender Di(imidazol)zink-Komplexe.....	124
Schema 4.12: Schematische Darstellung der anionischen Copolymerisation des Epoxidharzes 73 und 2,2'-Diallylbisphenol A 35 mit Hilfe von latent initiiierenden Di(imidazol)zink-Komplexen.	130
Schema 5.1: 1) Syntheseweg für 2,5-Diallyl-1,4-diaminobenzol 92 , ausgehend von <i>p</i> -Phenylendiamin 86 und 3-Brompropen 89 in Anlehnung an die Literatur ^{168, 169} . 2) Darstellung des Phenylethinyl-terminierten Imids 93 durch nukleophile Addition und anschließender Kondensation der Anhydride 36 und 40 sowie der Diamine 92 und 38	141

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: Ergebnisse der UL-94 Tests gemäß FAR 25.853 ¹²⁷ der Duromere aus 66 und 64	49
Tabelle 4.2: Diffusionsvermögen D und Diffusionskoeffizienten D_x von Wasser im resultierenden Duomer aus der Formulierung 66/64/70 sowie im Duomer aus 66 , gehärtet mit Nonylphenol/Mangannaphthenat bei 100°C.....	60
Tabelle 4.3: Zusammenfassung der Ergebnisse der Schlagzähmodifizierung der gehärteten Formulierung von 66/64/70 mit Hilfe von unterschiedlichen Thermoplasten.....	62
Tabelle 4.4: Zusammenfassung der Ergebnisse der Schlagzähmodifizierung der Formulierung von 66/64/70 mit 10 Gew.-% an reaktiven Kern/Schale-Partikeln.....	67
Tabelle 4.5: Eigenschaften der dargestellten Duromere, bestehend aus Cyanatesterharz 66 , Epoxidharz 64 , Härter 70 sowie 9 Gew.-% PEI.	70
Tabelle 4.6: Zusammenfassung der eingesetzten Imidazole zur Darstellung der Di(imidazol)zinkkomplexe.....	79
Tabelle 4.7: Temperaturen bei Beginn der Vernetzung $T_{\Delta H, \text{onset}}$ bei maximaler Enthalpie $T_{\Delta H, \text{max}}$ sowie Aggregatzustände und Qualität der Löslichkeiten der dargestellten Di(imidazol)zinkkomplexe in der Harzformulierung, bestehend aus 73/67 (2/1 (w/w)).	81
Tabelle 4.8: Zusammenfassung der in Kombination mit der Epoxidharzformulierung 73/64 (2/1 (w/w)) + 5 Gew.-% $[\text{Zn}(\text{1CE2E4MeI})_2(\text{OCN})_2]$ eingesetzten Toughener, der Kennwerte der Formulierungen sowie ihrer resultierenden Duromere. In allen Fällen wurde ein Anteil von 9 Gew.-% Toughener verwendet.	84
Tabelle 4.9: Löslichkeitsuntersuchungen unter dem Lichtmikroskop der oligomeren Imide 74 , 75 und 76 (fest bei 25°C) im Cyanatesterharz 66 (flüssig bei 25°C). Heizrate: 2 K/min..	91
Tabelle 4.10: Aktivierungsenergien E_A der nach Kissinger und Ozawa bestimmten En-Diels- Alder-Reaktion von APB-ODA-BPDA-PEPA 74 und DABPA 35 , bei einer Zusammensetzung von 74/35 = 1/2 (w/w).....	105
Tabelle 4.11: Diffusionsvermögen D und Diffusionskoeffizienten D_x von Wasser in 66 , gehärtet mit Nonylphenol/Mangannaphthenat und dem IPN aus Phenylnovolak Cyanatesterharz 66 / APB-ODA-BPDA-PEPA 74 / 2,2'-Diallylbisphenol A 35 bei 100°C.....	112
Tabelle 4.12: Zusammenfassung der Glasübergangstemperaturen sowie der K_{IC} -Werte der Duromere, bestehend aus 66/73/74/35	122
Tabelle 6.1: Zusammenfassung der eingesetzten Chemikalien.	146
Tabelle 6.2: EEW der eingesetzten Epoxidharze 64 und 73	148
Tabelle 6.3: Zusammensetzungen der Reaktionsmischungen zur Darstellung der Zinkisocyanatimidazol Komplexe.....	149
Tabelle 6.4: Zusammensetzungen der Reaktionsmischungen zur Darstellung der Zinkthiocyanatimidazol Komplexe.	150
Tabelle 6.5: Eingesetzte Stoffmengen sowie Reaktionsbedingungen der Synthese des Präpolymers 82	151

Tabelle 6.6: Zusammensetzung der Harzformulierungen, bestehend aus Phenylnovolak Cyanatesterharz 66 und tetrafunktionalem Epoxidharz 64 mit Hilfe von aminischen Härtern.	153
Tabelle 6.7: Eingesetzte Gewichtsanteile von phosphororganischen und phenolischen Härtern bezogen auf die Gesamtmasse der Harze in der Formulierung, bestehend aus 66 (70 Gew. %) und 64 (21 Gew.-%).	154
Tabelle 6.8: Eingesetzte Gewichtsanteile von Modifiern bezogen auf die Gesamtmasse der Harze in der Formulierung, bestehend aus 66 (70 Gew.-%), 64 (21 Gew.-%) und 70 (9 Gew.-%).	155
Tabelle 6.9: Eingesetzte Gewichtsanteile von Modifiern bezogen auf die Gesamtmasse der Imidazol gehärteten Epoxidharze 64 und 73	156
Tabelle 6.10: Zusammensetzung der Harzformulierungen, bestehend aus Phenylnovolak Cyanatesterharz 66 und APB-ODA-BPDA-PEPA 74	157
Tabelle 6.11: Zusammensetzung der Harzformulierungen, bestehend aus Phenylnovolak Cyanatesterharz 66 , APB-ODA-BPDA-PEPA 74 und 2,2'-Diallylbisphenol A 35	158
Tabelle 6.12: Zusammensetzung der Harzformulierungen, bestehend aus Phenylnovolak Cyanatesterharz 66 , APB-ODA-BPDA-PEPA 74 , Epoxidharz 73 und 2,2'-Diallylbisphenol A 35	158
Tabelle 6.13: Zusammensetzung der Harzformulierungen, bestehend aus Epoxidharz 73 , APB-ODA-BPDA-PEPA 74 und 2,2'-Diallylbisphenol A 35 in Kombination mit den Härtern [Zn(OCN) ₂ (1CE2E4MeI) ₂] und [Zn(OCN) ₂ (1Benz2MeI) ₂].	159
Tabelle 7.1: Thermische sowie mechanische Kennwerte der Duromere aus 66/74/35	165
Tabelle 7.2: Berechnung der Parameter zur Bestimmung von E _A bei 10% Vernetzungsgrad.	165
Tabelle 7.3: E _A Berechnung bei 10% Vernetzungsgrad.	165
Tabelle 7.4: Berechnung der Parameter zur Bestimmung von E _A bei 30% Vernetzungsgrad.	166
Tabelle 7.5: E _A Berechnung bei 30% Vernetzungsgrad.	166
Tabelle 7.6: Berechnung der Parameter zur Bestimmung von E _A bei 50% Vernetzungsgrad.	167
Tabelle 7.7: E _A Berechnung bei 50% Vernetzungsgrad.	167
Tabelle 7.8: Berechnung der Parameter zur Bestimmung von E _A bei 70% Vernetzungsgrad.	168
Tabelle 7.9: E _A Berechnung bei 70% Vernetzungsgrad.	168
Tabelle 7.10: Berechnung der Parameter zur Bestimmung von E _A bei 90% Vernetzungsgrad.	169
Tabelle 7.11: E _A Berechnung bei 90% Vernetzungsgrad.	169
Tabelle 7.12: Thermische- und mechanische Kennwerte sowie Wasseraufnahme der Duromerformulierung 73/74/35 katalysiert mit [Zn(OCN) ₂ (1CE2E4MeI) ₂].	170

Abkürzungsverzeichnis

(w/w)	Gewichtsanteil
$[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2] \cdot [6\text{H}_2\text{O}]$	Zinknitrathexahydrat
$[\text{Zn}(\text{XCN})_2(\text{Imidazol})_2]$	X=C: Zinkisocyanat-Imidazol-Komplex / X=S: Zinkthiocyanat-Imidazol-Komplex
ΔF_{mix}	Freie Mischungsenergie
ΔH_{R}	Reaktionsenthalpie
1,2DiMeI	1,2-Dimethylimidazol
1BuI	1-Butylimidazol
1CE2E4MeI	1-Cyanoethyl-2-ethyl-4-methylimidazol
1CE2PhI	1-Cyanoethyl-2-phenylimidazol
2EI	2-Ethylimidazol
ABEP2240	DGEBA-basiertes Epoxid-modifiziertes Silikonkautschuk-Elastomer
ABEP5341	Cycloaliphatisch basiertes Epoxid-modifiziertes Silikonkautschuk-Elastomer
Abs.	Absorption
ABXP10669	Silikonkautschuk-Elastomer modifiziert mit 4,4'-Ethylidendiphenyldicyanat
ACE	Activated Chain End
AG	Arbeitsgemeinschaft
AGI	Airbus Group Innovations
AM	Activated Monomer
APB	1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol
arom.	Aromatisch
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
BMI	Bismaleimid
BPDA	Isomerengemisch aus 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxyldianhydrid und 2,3,3',4'-Biphenyltetracarboxyldianhydrid
BT	Bismaleimid-Triazin
CF	Carbonfaser
CFK	Carbonfaserverstärkter Kunststoff
Corp.	Englisch: Corporation
D	Diffusionsvermögen
DABPA	2,2'-Diallylbisphenol A
DCM	Dichlormethan
dest.	Destilliert
DGEBA	Diglycidylether von Bisphenol A
DGEBA	Diglycidylether von Bisphenol A
DIC	Englisch: Dainippon Ink and Chemicals
DIN	Deutsches Institut für Normung
DMAMP	2-Dimethylaminophenol

DMAP	Dimethylaminopyridin
DMTA	Dynamisch Mechanische Thermoanalyse
DOPO	9,10-Dihydro-9-oxy-10-phosphaphenanthren-10-oxid
DS	Deformationsschwingung
DSC	Dynamische Differentialkalorimetrie
D _x	Diffusionskoeffizient
E _A	Aktivierungsenergie
EBPA	4,4'-(1,2-ethynyl)bisphtalsäureanhydrid
ECHA	Englisch: European Chemicals Agency
EEW	Epoxidäquivalente (Engl.: Epoxy-Equivalent-Weight)
EEW	Epoxidäquivalente
EN	Europäische Norm
endo	Endotherm
eq.	Äquivalente
et al.	Latein: et aliae (Deutsch: und andere)
exo	Exotherm
FAR	Englisch: Federal Aviation Regulations
FDA	4,4'-(Hexafluorisopropyl)bisphtalsäureanhydrid
Fkt.	Funktionalisiert
FT-IR	Fourier-Transform Infrarot
G`	Speichermodul
Gew.-%	Gewichtsprozent
Handlam.	Handlaminieren
HOMO	Englisch: Highest Occupied Molecular Orbital
HPLC	Englisch: High Performance Liquid Chromatography
I.G.	Interessengemeinschaft
ILSS	Scheinbare Interlaminare Scherfestigkeit
IPN	Englisch: Interpenetrating Polymer Network
ISO	Englisch: International Organisation for Standardisation
J	Japan
K _{IC}	Schlagzähigkeit
KNO ₃	Kaliumnitrat
KOCN	Kaliumisocyanat
KSCN	Kaliumthiocyanat
LCM	Englisch: Liquid Composite Moulding
LER	Englisch: Liquid Epoxy Resin
LUMO	Englisch: Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MDA	Methylendianilin
MDEA	4,4`-Methylenbis(2,6-dimethylanilin)
MDIPA	4,4`-Methylenbis(2,6-diisopropylanilin)
MeOH	Methanol
m _x	Masse der Komponente X

n.b.	Nicht bestimmt
N ₂	Stickstoff
NaOH	Natriumhydroxid
NBenz2MeI	N-Benzyl-2-methylimidazol
NMR	Englisch: Nuclear Magnetic Resonance
NRL	Englisch: Naval Research Laboratory
NSM22	PMMA- <i>block</i> -PBuA- <i>block</i> -PMMA Copolymer
n _x	Stoffmenge der Komponente X
ODA	3,4'-Oxydanilin
PCXP3570 / PCXP3511	Epoxid-modifiziertes Elastomer
PDA	1,3-Phenyldiamin
PEI	Polyetherimid
PEPA	4-Phenylethynylphthalsäureanhydrid
PES	Polyethersulfon
PES-OH	Hydroxyd-terminiertes Polyethersulfon
PETI	Phenylethynyl-terminiertes Imid
PMR	Englisch: Polymerized Monomeric Reactant
POSS	Polyedrische Oligomere Silesquioxane
PPh ₃	Triphenylphosphin
Prepreg	Englisch: preimpregnated fibers
PTFE	Polytetrafluorethylen
<i>p</i> -TSA	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
REACH	Englisch: Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
REM	Rasterelektronenmikroskopie
ROP	Englisch: „Ring Opening Polymerisation“
RT	Raumtemperatur
RTM	Englisch: Resin Transfer Moulding
SER	Englisch: Solid Epoxy Resin
SH	Lewis-Säure
spez.	Spezifisch
SVHC	Englisch: Substance of Very High Concern
T _{ΔH,max}	Temperatur am Maximum der Reaktionsenthalpie
T _{ΔH,onset}	Temperatur am Onset-Punkt der Reaktionsenthalpie
T _{5d}	Temperatur bei 5% Masseverlust
T _d	Zersetzungstemperatur
TDMAMP	2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol
TEA	Triethanolamin
T _g	Glasübergangstemperatur
T _{g,wet}	Glasübergangstemperatur nach Wasseraufnahme
TGA	Thermogravimetrische Analyse

TGMDA	Tetraglycidylmethyldianilin
THF	Tetrahydrofuran
T _{onset}	Onset-Temperatur
T _R	Reaktionstemperatur
t _R	Reaktionszeit
UL	Englisch: Underwriters Laboratories
US	Englisch: United States
UV-Vis	Ultraviolett bis einschließlich sichtbarer Bereich des Lichts
VAP [®]	Englisch: Vacuum Assisted Process
VARTM	Englisch: Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding
vgl.	Vergleiche
VS	Valenzschwingung
V _X	Volumen der Komponente X
Zn(OCN) ₂	Zinkisocyanat
Zn(SCN) ₂	Zinkthiocyanat
η	Viskosität
v	Wellenzahl
ξ	Stoffmengenverhältnis
ω _{Komponente}	Massenanteil = m/m _{ges}

Molekülstrukturenverzeichnis

Nummer	Chemische Identität
1	Epichlorhydrin
2	Bisphenol A
3	DGEBA
4	Epoxid
5	Nukleophil
6	Amin
7	Aromatisches Anhydrid
8	<i>para</i> -substituiertes Phenol
9	Cyanbromid
10	Triethylamin
11	<i>para</i> -substituierter aromatischer Cyanatester
12	Bromtriethylamin
13	Cyanatester
14	Phenol
15	Iminocarbonat
16	Triazin
17	Amin
18	Isoharnstoff
19	Isocyanurat

20	Oxazolidinon
21	Oxazolin
22	Carbamat
23	Polytriazin
24	Bisphenolspezies
25	2,2`-Bis(4-cyanatophenyl)isopropylen
26	Bis(4-maleimidphenyl)methylen
27	Dicyanatester
28	BMI
29	Pyrimidin-artiges Produkt aus Dicyanatester und BMI
30	2,2`-Bis(3-allyl-4-cyanatodiphenyl)isopropyl
31	Triazinspezies aus 2,2`-Bis(3-allyl-4-cyanodiphenyl)isopropyl
32	BMI
33	Triazin/BMI Addukt
34	En-Diels-Alder-Produkt
35	2,2`-Diallylbisphenol A
36	Aromatisches Dianhydrid
37	Estersäure
38	Aromatisches Diamin
39	PMR-Addukt aus 36, 37, 38
40	Phenylethynylphthalsäureanhydrid (PEPA)
41	Addukt in säure-Form aus 36, 38 und 40
42	Imid-Struktur aus 41
43	Phenylethynyl-Spezies
52	Benzoxazin
53	Polybenzoxazin
54	Diphthalonitril
55	Diamin
56	Phthalonitrilduomer
57	<i>para</i> -Xylenglykol
58	2,7-Dihydroxynaphthalin
59	2-Naphthol
60	Phenol
64	Naphthalin-basiertes tetrafunktionales Epoxidharz
66	Phenylnovolak-basiertes Cyanatesterharz
67	3,5-Diethyltoluol-2,4- diamin
68	6-Methyl-2,4-bis(methylthio)phenylen-1,3-diamin
69	4,4` Methylenebis(N sec butylanilin)
70	9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid-modifizierte Salizylsäure
71	oligomerer Phosphonsäureester
72	Oxazolidinon-Modellsubstanz
73	Poly((isopropylphenoxy)methyl)oxiran

73	Poly-((isopropylphenoxy)methyl)oxiran
74	APB-ODA-BPDA-PEPA
74	APB-ODA-BPDA-PEPA
75	Citraconsäure-terminiertes Imid
76	PDA-FDA-EBPA-PEPA
78	Divinylmethylenpezies
79	Polyaromatische Spezies
80	Polyaromatische Spezies
81	Duomer aus 66 , 73 , 74 und 35
82	Präpolymer aus 73 und 35
83	Duomer aus 73 , 74 und 35
84	1-Naphthylethynyl-terminiertes Imid
85	2-Naphthylethynyl-terminiertes Imid
86	<i>para</i> -Phenyldiamin
87	Di- <i>tert</i> -butyldicarbonat
88	N-BoC-geschütztes 86
89	3-Brompropen
90	N-BoC-geschütztes 91
91	<i>N,N'</i> -Diallyl-1,4-diaminobenzol
92	2,5-Diallyl-1,4-diaminobenzol
93	Phenylethynyl-terminiertes Imid aus 92 , 38 , 36 und 40
44 – 51	Polyenstrukturen aus Ethin-Ethin-Addition von 41
61 – 63	Polyoxiranspezies

1. Einleitung

Die Emission von Kohlenstoffdioxid in der Luftfahrt beträgt jährlich 705 Millionen Tonnen. Dies stellt zwar lediglich zwei Prozent der globalen CO₂-Emission dar, jedoch geht man davon aus, dass Treibhausgase aus Luftfahrt-Kraftstoffen einen größeren Effekt auf die Erdatmosphäre haben, da diese in großer Höhe emittiert werden.¹ Alternative Treibstoffe zur Herstellung „sauberer“ Antriebe können sich bisher nicht durchsetzen. Aufgrund dessen liegt der Fokus von Turbinenherstellern der Luft- und Raumfahrt auf der Verbesserung der Triebwerke hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit und ihres Verbrauchs.^{1, 2} Die Triebwerke von morgen müssen wesentlich leichter, leiser sowie energieeffizienter sein als konventionelle Turbofan-Motoren, welche heutzutage eingesetzt werden, was vor allem auch den vermehrten Einsatz von Faserverbundwerkstoffen zur Gewichtsreduktion beinhaltet. Darüber hinaus haben seit Ende der Wirtschaftskrise 2010 die gestiegenen Treibstoffkosten den Einsatz von leichten Faserverbundwerkstoffen in der Luft- und Raumfahrt signifikant vorangetrieben.³⁻⁵ Gerade in Strukturbereichen, wie in- beziehungsweise in der Nähe von Triebwerken werden daher multifunktionale Materialien benötigt, die sich nicht nur durch eine mechanische Festigkeit unter erhöhten Temperaturen, sondern auch durch erhöhte Stabilität gegenüber oxidativer sowie hygrothermaler Langzeitdegradation und verbesserter Korrosionsbeständigkeit auszeichnen. Verbundwerkstoffe für solche speziellen Anforderungen auf der Grundlage von polymeren carbonfaserverstärkten Materialien sind lediglich in wenigen militärischen Spezialanwendungen, wie beispielsweise des *F-22 Raptor* sowie des *F-35 Lightning II* von Lockheed Martin vertreten.^{6, 7} Dies liegt vor allem an dem hohen Preis sowie der oft schwierigen Prozessierbarkeit dieser Hochtemperatur-beständigen Materialien. Folgt man dem Trend des Bedarfs an Verbundwerkstoffstrukturen in der Luftfahrt gemäß Abbildung 1.1 bedeutet dies darüber hinaus, dass in naher Zukunft auch solche multifunktionalen Hochleistungsverbundwerkstoffe für den kommerziellen Markt zugänglich gemacht werden müssen.

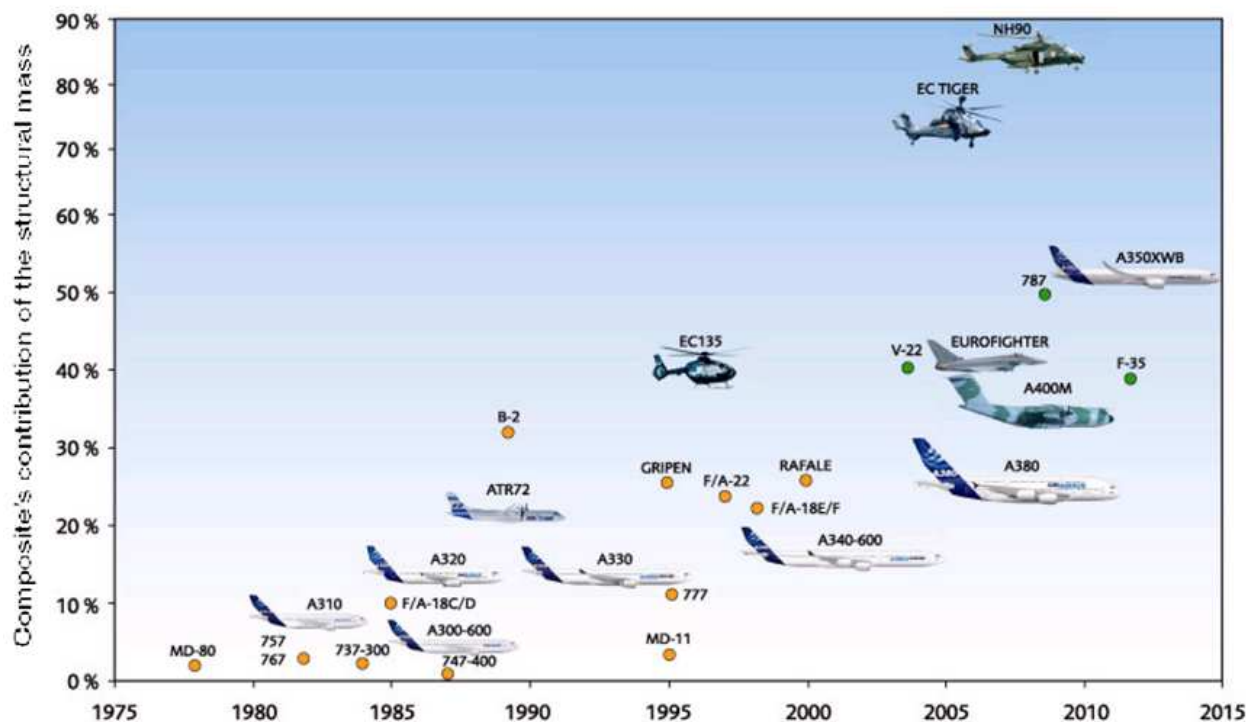


Abbildung 1.1: Entwicklung des Anteils von Faserverbundwerkstoffen an der Gesamtstruktur von Luftfahrzeugen seit 1975.⁸

Aufgrund der schwierigen Verarbeitung von vielen Verbundwerkstoffen werden heutzutage überwiegend sogenannte vorimprägnierte Faserlagen (engl.: „pre-impregnated fibers“, auch „Prepregs“) für die Anfertigung von CFK-Strukturen verwendet. Die Verarbeitung von solchen Prepregs erfolgt anschließend mit Hilfe von energetisch aufwändigen und langen Autoklavprozessen, was jedoch qualitativ hochwertige sowie reproduzierbare Ergebnisse liefert. Nicht nur aufgrund der hohen Betriebskosten, sondern auch die hohen Anschaffungskosten von Autoklaven führten dazu, dass heutzutage vermehrt „liquid composite molding“ (LCM) Prozesstechnologien, wie beispielsweise „Resin Transfer Molding“ (RTM), „Vacuum Assisted Resin Transfer Molding“ (VARTM) sowie „Vacuum Assisted Processes“ (VAP) anstatt Prepreg-Technologien bevorzugt werden.⁹ Dabei wurde gezeigt, dass auch mit Hilfe solcher kostengünstigeren Infusionsverfahren qualitativ hochwertige und reproduzierbare CFK-Strukturen gefertigt werden können.¹⁰ Jedoch sind die Anforderungen an das zu verarbeitende Harzsystem wesentlich höher, als an Harzsysteme, welche in einem Prepreg verarbeitet werden. Nicht nur, dass die Infusionsharze eine signifikant niedrigere Viskosität im Vergleich zu Prepreg-Systemen aufweisen sollten, müssen die Gesamtformulierungen homogen vorliegen. Insbesondere im Bereich von multifunktionellen Hochleistungsmaterialien stellen diese Anforderungen oft Herausforderungen an die Formulierung des Gesamtsystems dar.

Gerade die Anwendung von Epoxidharz-basierten Carbonfaser-verstärkten Kunststoffen (CFK) unter erhöhten Temperaturen in der Luft- und Raumfahrtindustrie ist stark limitiert.

Kommerziell erhältliche Epoxidharzsysteme zeigen eine, im Vergleich zu anderen kommerziell erhältlichen Harzsystemen - wie beispielsweise Cyanatesterharzen, Bismaleimidharzen oder Polyimidharzen - verminderte thermische Stabilität im vernetzten Zustand auf. Des Weiteren ist die mechanische Belastbarkeit bei Temperaturen von mehr als 160°C der eingesetzten Epoxidharzmatrix stark eingeschränkt. Ein aktuelles Beispiel für mechanisch belastete Strukturen in der Luftfahrt stellt der Heckausleger (engl.: „Tailboom“) des Helikopters dar (Abbildung 1.2).

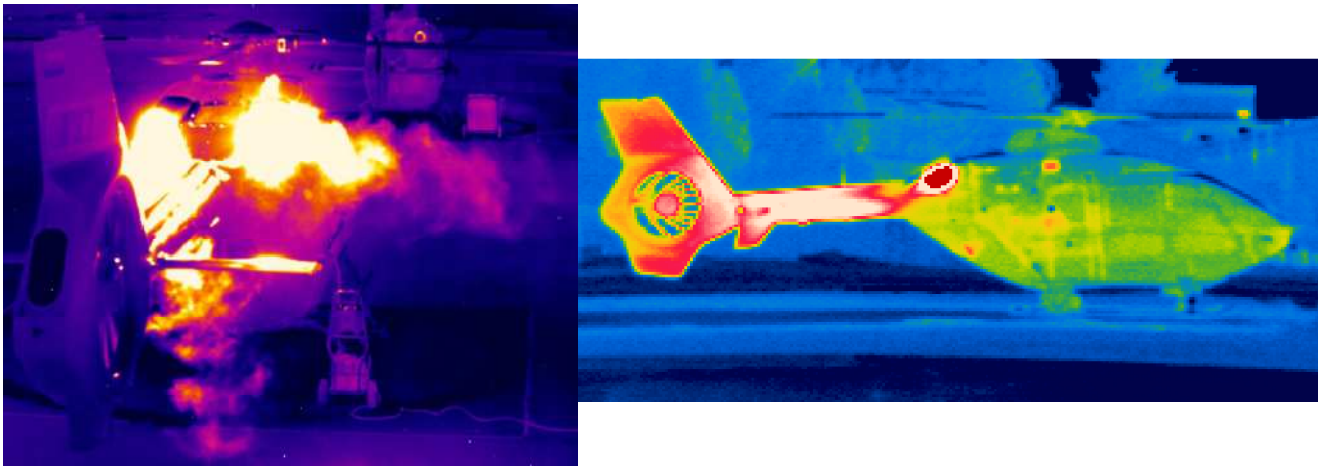


Abbildung 1.2: links: Qualitative Wärmebildaufnahme der Ablenkung des Abgasstrahls durch den Abwind des Rotors auf den Heckausleger eines Hubschraubers; rechts: Qualitative Wärmebildaufnahme der thermischen Belastung (rote Bereiche) des Heckauslegers eines Helikopters *EC135*.

Die Wärmebildaufnahme in Abbildung 1.2 rechts zeigt die thermisch belasteten Bereiche des Heckauslegers. Die von den Turbinen parallel zum Heckausleger emittierten heißen Abgase werden durch den senkrecht zum Heckausleger gerichteten Abwind des Rotors direkt auf mechanisch stark belastete Strukturen gelenkt. Die eingesetzten Materialien sollten eine Glasübergangstemperatur von 200°C unter feuchten Bedingungen nicht unterschreiten. Die in der Luft- und Raumfahrtindustrie eingesetzten Epoxidharzverbindungen weisen jedoch T_g 's von maximal 160°C bis 180°C unter feuchten Bedingungen auf. Um ein Versagen der primären CFK-Struktur des Heckauslegers zu vermeiden, werden heutzutage sogenannte metallische Hitzeschilde über die thermisch belasteten Bereiche genietet (Abbildung 1.3).

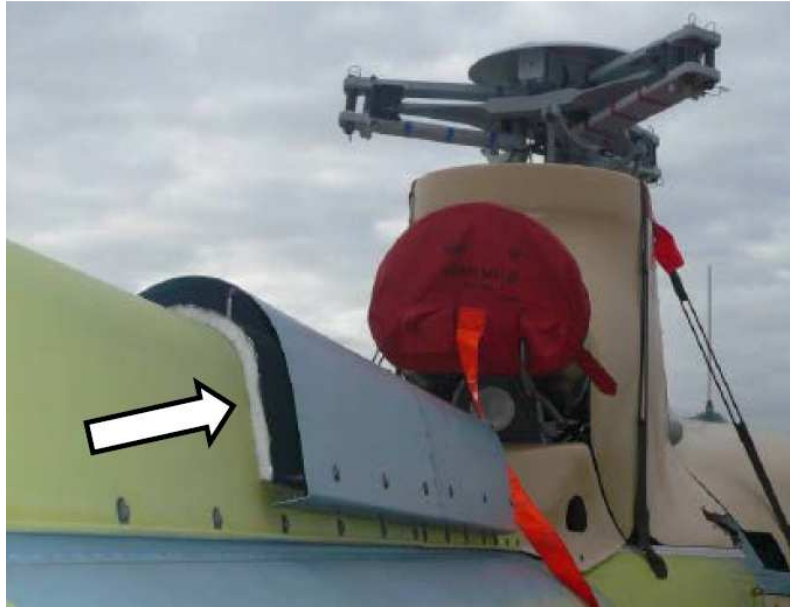


Abbildung 1.3: Genietetes Hitzeschild auf thermisch stark belastete Bereiche des Heckauslegers.

Da solche Hitzeschilde vorwiegend aus Titan gefertigt werden, bringt die Montage dieser Komponenten nicht nur zusätzliches Gewicht mit sich, sondern auch hohe Materialkosten. Weiterhin sind solche Schutzkomponenten aus ästhetischen Gründen zu vermeiden. Die Suche nach innovativen Materialien für Strukturbauteile, welche erhöhten Temperaturen ausgesetzt sind, stellt demzufolge ein wichtiges Ziel der heutigen Forschung in der Luft- und Raumfahrtindustrie dar.

Da es üblich ist, dass vernetzte Polymere als Duomere und deren zugehörige Monomere als Harze bezeichnet werden, soll diese Bezeichnung zur Übersichtlichkeit in allen folgenden Kapiteln beibehalten werden. Eine Mischung von verschiedenen Harzen wird auch als Formulierung, beziehungsweise Harzformulierung bezeichnet. Ein vernetztes Harz, beziehungsweise eine vernetzte Harzformulierung wird folglich auch mit dem Begriff resultierendes Duomer beschrieben.

Im speziellen Fall der Cyanatesterharze werden die korrespondierenden Duomere auch mit den Begriffen Polytriazin oder Triazinnetzwerk beschrieben. Die Bezeichnung Triazin beschreibt eine einzelne funktionelle Gruppe innerhalb des Duomers.

2. Aufgabenstellung

Heutzutage ist eine Vielzahl von Hochtemperatur-Duromeren, welche im folgenden Kapitel genauer beschrieben werden, erhältlich. Allerdings zeichnen sich diese Duromere und deren korrespondierende Harze - im Vergleich zu Epoxidharzen - durch eine Vielzahl von Nachteilen aus. Dazu zählen beispielsweise Labilität gegenüber feuchten Bedingungen, hohe Sprödigkeit und somit verringerte mechanische Belastbarkeit, schwierige Prozessierbarkeit oder sehr hohe Kosten. Diese Nachteile verhindern bisher den kommerziellen Einsatz solcher Harzklassen in der zivilen Luft- und Raumfahrtindustrie. Das grundlegende Ziel der vorliegenden Arbeit stellt aus diesem Grund die Optimierung von hochtemperaturstabilen Duromersystemen für mechanisch anspruchsvolle Anwendungen auch unter erhöhten Temperaturen dar.

Für die Prozessierbarkeit in LCM-Verfahren der optimierten Materialien ist vor allem eine niedrige Viskosität gefordert. Besonders die Klasse der Cyanatesterharze weisen besonders niedrige Viskositäten auf. Gleichzeitig zeichnen sich Cyanatesterharze durch äußerst hohe Glasübergangstemperaturen von 250°C bis 380°C sowie durch thermische Langzeitstabilitäten im vernetzten Zustand aus. Cyanatesterharze besitzen jedoch eine Reihe von Nachteilen, was deren Einsatz stark limitiert: Zum einen weisen sie eine enorm hohe Sprödigkeit auf, was ihre Verwendung in Strukturbauteilen limitiert. Bauteile mit einer solch hohen Sprödigkeit besitzen zwar eine hohe Steifigkeit, jedoch auch ein erhöhtes Risiko von Mikrorissbildungen in CFK-Strukturen während der Vernetzung des Duromersystems, hervorgerufen durch Volumenschrumpf. Auch wurde gezeigt, dass die hydrolytische Degradation des Triazinnetzwerks wesentlich schneller verläuft als die von Epoxidharzsystemen (siehe Kapitel 3.4.1). Diese Labilität kann jedoch durch die Kombination von Cyanatester- und Epoxidharzen vermindert werden. Das auf diese Weise gebildete Oxazolidinonnetzwerk ist wesentlich stabiler gegenüber thermisch-hydrolytischen Bedingungen als das reine Triazinnetzwerk, besitzt allerdings auch eine verminderte thermische Stabilität.

Es hat sich jedoch ergeben, dass erst kürzlich ein Naphthalin-basiertes und hochfunktionalisiertes Epoxidharzsystem kommerziell verfügbar wurde, welches mit geeigneten Härtern Glasübergangstemperaturen von bis zu 300°C aufweist. Die Kombination dieses neuartigen Epoxidharzes mit einem Cyanatesterharz sollte demnach zu einem weniger schwer wiegenden Verlust der thermischen Eigenschaften führen, wie bisherige bekannte Kombinationen.

Ein Ziel dieser Arbeit ist demnach die Studie der Kombination eines Cyanatesterharzsystems mit dem erst kürzlich kommerziell erhältlichen Epoxidharzsystem sowie die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften im Hinblick auf den Einsatz in thermisch belasteten strukturell tragenden Strukturen in der Luft- und Raumfahrt. Weiterhin soll die thermooxidative sowie die thermisch-hydrolytische Degradation der neuen Materialien im Vergleich zu reinen Cyanatesterharzen und im Hinblick auf den Einsatz in Heckauslegerstrukturen untersucht werden.

Hinsichtlich der Gesamtkostenbetrachtung von duromeren Hochleistungsmaterialien sind jedoch nicht nur die Kosten für Rohstoffe alleinentscheidend. Den größten Teil der Gesamtkosten stellen Prozesskosten, wie Prozesszeit, Härtungstemperaturen und -druck dar. Um solche Prozessparameter zu optimieren, ist es notwendig, innovative Härtersysteme darzustellen und deren kommerzielle Verwendung in Kombination mit hochtemperaturstabilen Duromersystemen nachzuweisen. Langwierige Prozesszeiten sowie aufwändige Nachhärtezyklen können durch den Einsatz solcher neuartigen Härter signifikant reduziert werden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist daher die Darstellung von schnell härtenden und mechanisch belastbaren Epoxidharzmaterialien mit hohen Glasübergangstemperaturen, ausgehend von dem kürzlich verfügbaren hochtemperaturstabilen Epoxidharz, welches im vorangegangenen Absatz bereits erwähnt wurde, in Kombination mit verschiedenen komplexen Härtersystemen. Auf diese Weise soll gezeigt werden, dass duomere Hochleistungsmaterialien nicht nur in langwierigen und aufwändigen Prozesszyklen, sondern auch in kostengünstigeren schnellen Verfahren dargestellt werden können.

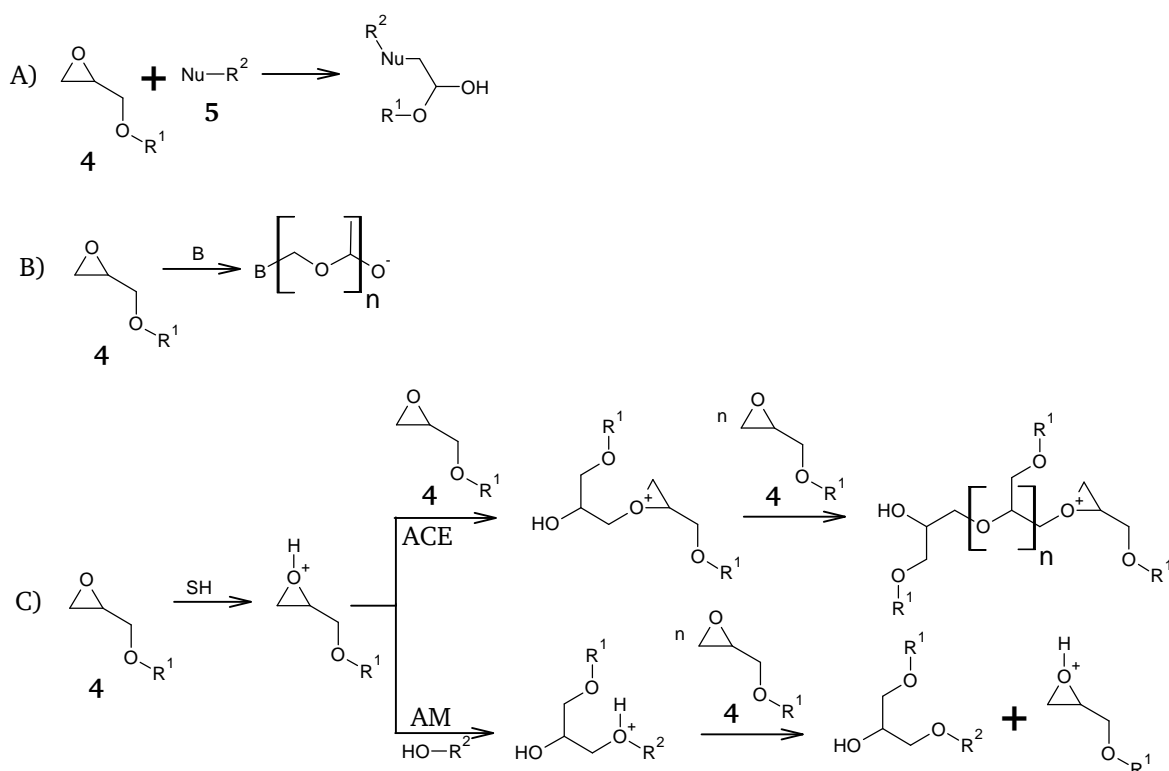
Einen dritten Teil der vorliegenden Arbeit bildet die Optimierung im Sinne der Prozessierbarkeit sowie der Kostenreduktion von vernetzbaren oligomeren Imiden im Hinblick auf deren kommerziellen Einsatz in der zivilen Luft- und Raumfahrtbranche. Solche vernetzten Polyimide haben sich in den letzten Jahrzehnten als außergewöhnliche Klasse von duromeren Materialien herausgestellt. Sie zeichnen sich nicht nur durch außergewöhnlich hohe Glasübergangstemperaturen von 300°C bis 400°C aus, sondern gleichzeitig auch durch eine signifikant hohe mechanische Belastbarkeit unter erhöhten Temperaturen sowie eine unvergleichbar hohe thermische Langzeitstabilität. Trotz intensiver Forschung auf dem Gebiet der Polyimide in den letzten Jahrzehnten schränkt deren kommerziellen Einsatz noch immer ihre äußerst schwierige Prozessierbarkeit ein. Für den Einsatz in LCM-Verfahren besitzen die oligomeren Imide zu hohe Schmelztemperaturen und Viskositäten von >200°C und >1000 mPas sowie Härtungstemperaturen von mehr als 350°C, was deren Verarbeitbarkeit nur mit Hilfe von Spezialapparaturen ermöglicht. Hinzu kommt, dass der Preis von heutigen kommerziell erhältlichen vernetzbaren oligomeren Imiden bei circa 1000 €/kg liegt. Im Vergleich zu heutigen in der Luft- und Raumfahrt eingesetzten Epoxidharzsystemen, welche bei rund 60 €/kg liegen, ist dieser Preis exorbitant hoch und schränkt somit den Einsatz dieser Materialien auf sehr wenige militärische Spezialanwendungen ein.

Verschiedenste Möglichkeiten zur Darstellung von interpenetrierenden polymeren Netzwerken (IPN) auf Basis von Phenylethynyl-terminierten Imiden, so genannten PETI-Harzen, sollen aufgezeigt werden. Dabei soll der Vorteil der Kombinationen von verschiedenen Harzkomponenten im Hinblick auf eine kommerzielle Anwendung betrachtet werden. Ebenso sollen die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der resultierenden IPN's erläutert werden.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass mit Hilfe der genannten Modifikationsstrategien Optimierungen von kommerziell erhältlichen Hochtemperatur-Duromersystemen im Hinblick

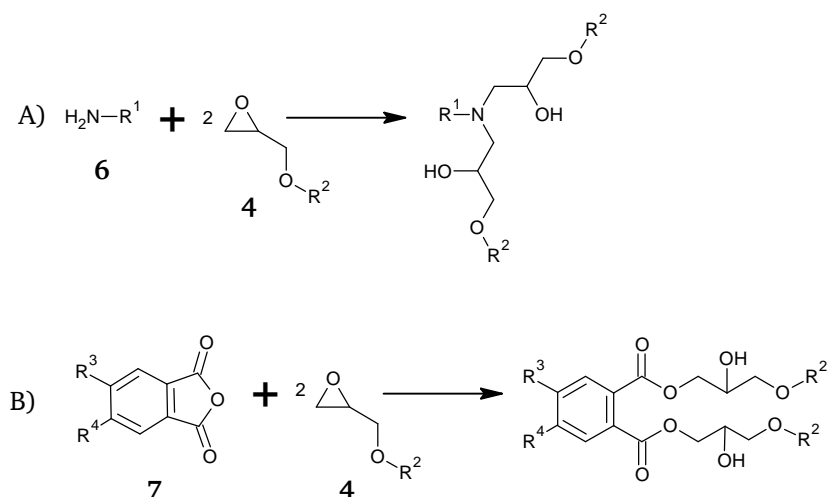
auf den Einsatz in Strukturbauteilen, speziell für die Luft- und Raumfahrtindustrie, durchgeführt werden sollen. Diese Modifikationsstrategien sollen aufgezeigt und deren Einfluss auf die Gesamteigenschaften der vernetzten Duromere sowie deren Kohlenstofffaser-Verbundwerkstoffe anhand von chemisch / physikalischen sowie mechanischen Charakterisierungen interpretiert werden.

Elektroindustrie, Klebstoffe, Matrixharze für Verbundwerkstoffmaterialien, Rotorblätter für Windkraftanlagen sowie im Transportwesen eingesetzt.¹¹ Epoxidharze sind vergleichsweise kostengünstig, besitzen gute mechanische Eigenschaften sowie eine gute thermische-, hydrolytische- und korrosive Beständigkeit. Des Weiteren besitzen sie sehr gute adhäsive und elektrische Eigenschaften. Sie sind leicht zu verarbeiten, weisen einen geringen Volumenverlust beim Härten auf und emittieren keine flüchtigen Stoffe bei der Vernetzung.¹¹ Dieser geringe Volumenverlust sowie die nicht vorhandene Emission bei der Vernetzung dieser Harze ist auf die Additionsreaktion während des Vernetzungsvorgangs zurückzuführen (Schema 3.2).



Schema 3.2: Schematische Darstellung der Vernetzungsreaktionen von Epoxidharzen 4: A) Coreaktive Vernetzung mit Hilfe von Nukleophilen 5; B) Katalytische Vernetzung mit Hilfe von Lewis-Basen B; C) Katalytische Vernetzung mit Hilfe von Lewis-Säuren SH.^{11, 14}

Epoxidharze können auf verschiedenste Weisen vernetzt werden. In diesem Zusammenhang sollte zunächst in Coreaktive Härtung (Addition) (A in Schema 3.2) und katalytische Härtung (Homopolymerisation) (B und C in Schema 3.2) unterschieden werden. Die mit Abstand am häufigsten verwendeten Härter in kommerziellen Systemen sind di- und trifunktionelle Aminverbindungen 6 (Reaktionsweg A in Schema 3.3) sowie cyclische Anhydride und deren Derivate 7 (Reaktionsweg B in Schema 3.3).¹⁵



Schema 3.3: Schematische Darstellung der Vernetzung von Epoxidharzen **4** mit Hilfe von Aminen **6** (A), beziehungsweise Anhydriden **7** (B).¹⁵

Im Falle von multifunktionalen Aminverbindungen **9** kann noch einmal grob in aliphatische und aromatische Härter unterschieden werden. Dabei muss beachtet werden, dass aromatische Härter, aufgrund des positiven mesomeren Effekts der Aminfunktion, eine verminderte Reaktivität im Gegensatz zu aliphatischen Härtern aufweisen. Das Resultat sind deutlich höhere Vernetzungstemperaturen, wohingegen aliphatische Amine bereits bei Raumtemperatur eine Vernetzungsreaktion starten.

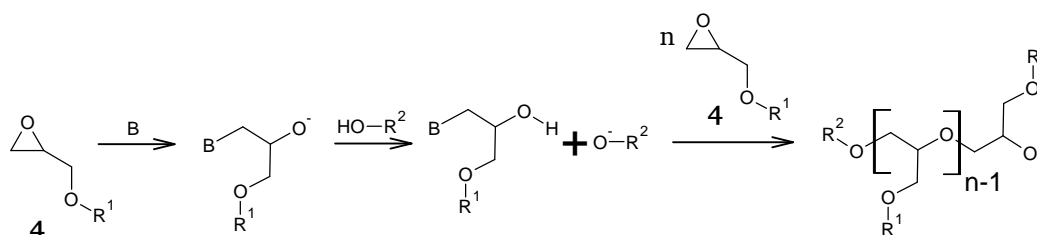
Der Einsatz von Carbonsäuren, beziehungsweise deren Anhydriden, wie beispielsweise Phthalsäureanhydriden **11** erfordert die Zugabe eines Co-Initiators in Form von Lewis-Basen, wodurch die Ringöffnung des Anhydrids beschleunigt wird. Gängige Lewis-Basen sind tertiäre Amine, beispielsweise 2-Dimethylaminophenol (DMAMP) sowie 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol (TMAMP). In diesem Fall können aufgrund der zusätzlichen Hydroxyfunktion im Molekül auch Vernetzungen bei Raumtemperatur durchgeführt werden.¹¹

Wie bereits erwähnt kann die Vernetzung von Epoxidharzen jedoch nicht nur über coreaktive Härter erfolgen. Eine alternative Vernetzung kann entweder mit Hilfe von Lewis-Basen^{14, 16, 17} (vgl. Reaktionsweg B in Schema 3.2), beziehungsweise Lewis-Säuren^{18, 19} (vgl. Reaktionsweg C in Schema 3.2) durchgeführt werden, wobei man von einer katalytischen Vernetzung spricht.

Im Laufe der Lewis-Säuren-initiierten Härtung (SH, C in Schema 3.2) erfolgt der Reaktionsstart zunächst über Protonierung des Sauerstoffatoms am Oxiran **4**. Die nachfolgende Polyaddition kann, abhängig vom Monomer / Proton Verhältnis sowie des Polymerisationsgrades über zwei verschiedene Reaktionswege ablaufen: Entweder über ein aktiviertes Kettenende („activated chain end mechanism“ – ACE) oder über ein aktiviertes Monomer („activated monomer mechanism“ – AM).¹⁴ Gängige Lewis-Säuren zur thermisch initiierten kationischen Polymerisation von Epoxidharzen sind Bortrifluoridamin-Addukte.²⁰ Initiatorsysteme für strahleninduzierte (UV-Vis, Elektronenstrahl, Röntgen oder γ -Strahlen)

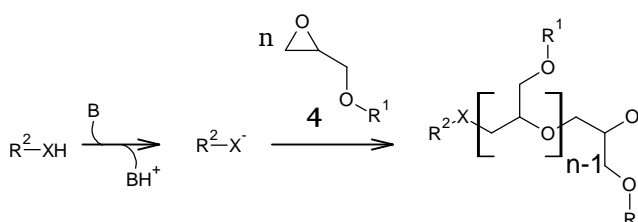
kationische Epoxidpolymerisationen sind beispielsweise Onium Salze, wie Triarylsulfonium hexafluorophosphat oder -hexafluorantimonat.^{21, 22}

Betrachtet man hingegen die Initiierung mittels Lewis-Basen, so wird in Schema 3.2 (B) nur die Polymerisation über einen direkten nukleophilen Angriff der Base auf die CH₂-Gruppe des Oxirans berücksichtigt. Allerdings kann neben der direkten Initiierung auch eine Vernetzung mittels Deprotonierung von inhärenten Hydroxyfunktionen erfolgen, wobei die Polymerisation erst in einem nachfolgenden Reaktionsschritt initiiert wird (Schema 3.4).



Schema 3.4: Anionische Homopolymerisation von Epoxiden mit Hilfe von Lewis-Basen B durch Deprotonierung von inhärenten Hydroxiden.¹¹

Ähnlich zu Schema 3.4 ist die Aktivierung von sauren Coreaktanden mit Hilfe der eingesetzten Lewis-Basen möglich (Schema 3.5).



Schema 3.5: Anionische Homopolymerisation von Epoxiden mit Hilfe von Lewis-Basen B durch Aktivierung von sauren Coreaktanden.^{11, 23}

Diese Coreaktanden sind in der Lage, im folgenden Reaktionsschritt am Oxiranring nukleophil anzugreifen und somit die Polymerisation zu initiieren.²³ Auf diese Weise kann die Reaktivität von nukleophilen Härtern mit Hilfe von Lewis-Basen signifikant erhöht werden. Eingesetzte basische Härter sind vor allem tertiäre Amine, wie bereits erwähnt DMAMP sowie TDMAMP. Des Weiteren können auch Hydroxid-freie tertiäre Amine, wie beispielsweise Dimethylaminopyridin (DMAP), als Härter eingesetzt werden.²⁴ Auch elektronenreiche Lewis-Basen, wie Triphenylphosphan (PPh₃) sind gängige Initiatoren für anionische Polymerisationen von Epoxidharzen.^{25, 26} Weiterhin zeigte sich, dass Imidazol-basierte Härtersysteme besonders für die anionisch katalytische Vernetzung von Epoxidharzen geeignet sind.^{14, 17}

Ausgehärtete Epoxidharze weisen, aufgrund ihrer meist sehr hohen Vernetzungsdichte, hohe Glasübergangstemperaturen von bis zu 180°C auf. Katalytisch vernetzte Systeme können im

Gegensatz zu coreaktiven Systemen noch weitaus höhere T_g 's erreichen. Dies liegt vor allem an der homogenen Epoxid-Netzwerkstruktur, die aufgrund des nicht Vorhandenseins einer weiteren Härterkomponente sowie einer äußerst hohen Netzwerkdichte ausgebildet wird. Eine Reihe von Studien²⁷⁻²⁹ hat jedoch gezeigt, dass eine hohe Vernetzungsdichte die Schlagzähigkeit von gehärteten Epoxidharzen aufgrund von internen Spannungen, welche während der Vernetzung entstehen, drastisch herabsetzt. Innerhalb eines hochvernetzten Epoxidharzsystems ist die Resistenz gegenüber einer Rissentwicklung demnach sehr niedrig. Hochvernetzte Epoxidharzsysteme sind infolgedessen sehr spröde und nur bedingt einsetzbar für strukturelle Anwendungen. Aus diesem Grund kommen in vielen Fällen Toughener zur Modifikation der mechanischen Eigenschaften in Epoxidharzsystemen zum Einsatz. Die verschiedenen Möglichkeiten sowie die Mechanismen der Schlagzähmodifizierung von spröden duromeren Materialien sollen aus diesem Grund im Folgenden kurz erläutert werden.

3.2. Schlagzähmodifizierung

Vor Elastomere²⁹⁻³², spezielle Thermoplaste³³⁻³⁶, Nanopartikel³⁷⁻³⁹ und reaktive Kern / Schale-Polymere^{40, 41} haben sich als wirkungsvolle Modifier zur Verbesserung der Schlagzähigkeit von hochvernetzten spröden Duromeren erwiesen. Entscheidend ist in allen Fällen, dass die Modifier, welche zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zugegeben werden, nach der Vernetzung phasensepariert in der Harzmatrix vorliegen.

Der Effekt der Schlagzähmodifizierung von hochvernetzten Duromeren mittels Addition von thermoplastischen Modifiern kann auf verschiedene Mechanismen zurückgeführt werden.³³ Diese unterschiedlichen Mechanismen sind in Abbildung 3.1 zusammenfassend dargestellt.

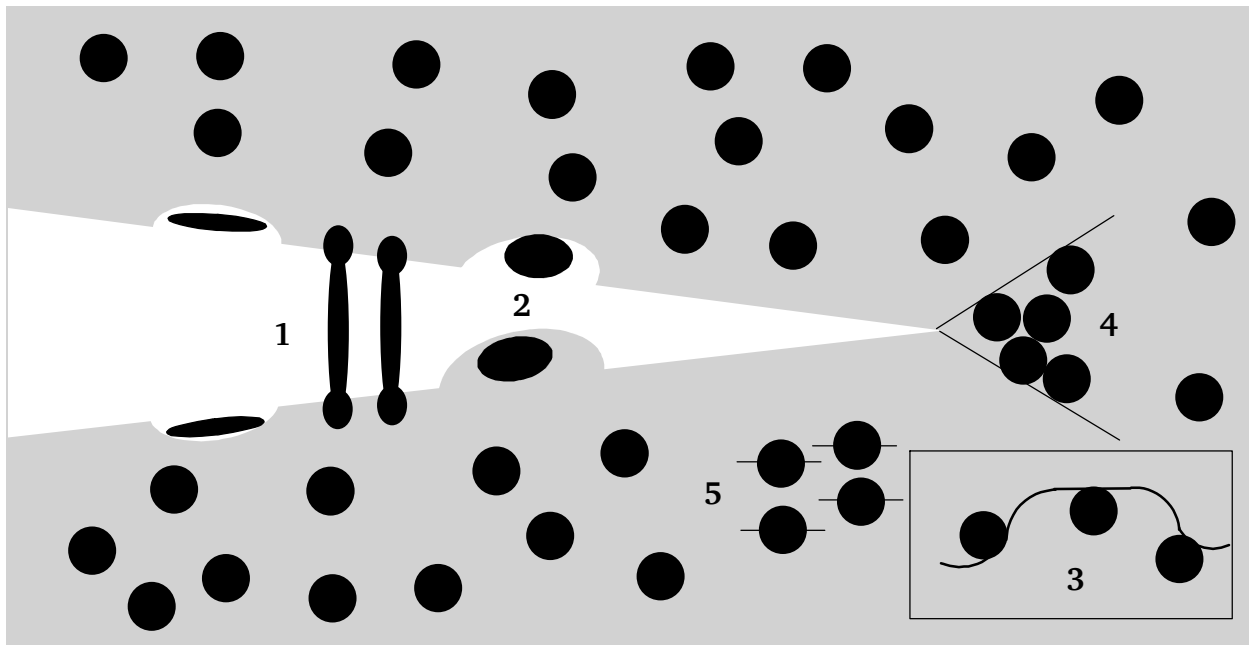


Abbildung 3.1: Graphische Darstellung der Mechanismen der Schlagzähmodifizierung. 1) Rissüberbrückung; 2) Rissverankerung; 3) Rissumleitung; 4) Partikel induzierte Scherfügung; 5) Ausbildung von Mikrorissen.³³

Schlagzähmodifizierung mittels Rissüberbrückung (Crack-bridging)

Bei dem Mechanismus der Rissüberbrückung dienen die phasenseparierten Partikel während eines Risses dazu, die Rissflächen miteinander zu überbrücken, was zu einer Haftung der beiden voneinander getrennten Rissflächen führt. Somit wird die an der Rissspitze wirkende Kraft verringert (vgl. 1 in Abbildung 3.1).³³ Des Weiteren werden während der Rissüberbrückung die elastischen Modifier an den Rissflächen bis zum Zerreißen deformiert, was mit einem Energieverbrauch einhergeht. Dieser Betrag an Energie fehlt an der Rissspitze, die aufgrund dessen am Fortschreiten durch das Material gehindert wird. Nachgewiesen werden Rissüberbrückungen mittels Rasterelektronenmikroskopie.³³ Dabei werden beschädigte Partikel an der Rissoberfläche der Probekörper beobachtet.

Modelle der Rissüberbrückung wurden von Ahmad, Ashby und Beaumont⁴² sowie von Rose⁴³ anhand von Elastomer- sowie Glaspartikel-modifizierten Epoxidharzmaterialien aufgestellt. Ahmad et al.⁴² führen die Schlagzähmodifizierung von Elastomer-modifizierten Epoxidharzmaterialien allein auf die Dehnung und das Reißen der elastischen Partikel zwischen den Rissflächen zurück. Demnach hängt der schlagzähmodifizierende Effekt direkt mit der Größe der elastomeren Partikel in der Harzmatrix zusammen. Zudem beinhaltet das Modell von Ahmad die Partikelsteifheit sowie die Rissenergie. Daraus folgt, dass bei zunehmender Partikelgröße, Partikelsteifheit sowie Rissenergie die Schlagzähigkeit der Materialien zunehmen muss. Weiterhin wurde festgestellt, dass steife thermoplastische Modifier eine signifikant bessere Schlagzähmodifizierung erzielen, als elastomere Modifier.³³ Das Modell von Rose⁴³ zur Rissüberbrückung ist ähnlich dem Modell von Ahmad. Die beiden Modelle unterscheiden sich dadurch, dass Rose den schlagzähmodifizierenden Effekt auf Glaspartikel-modifizierte gehärtete Epoxidharze bezieht und nicht auf elastomer-modifizierte Duromersysteme. Man geht in diesem Modell davon aus, dass die undurchdringlichen Partikel als Federn dienen, welche den Rissfortschritt geschlossen halten und zudem in der Lage sind die Rissfront zu beugen, was wiederum mit einem Energieverbrauch verbunden ist.

Schlagzähmodifizierung mittels Rissverankerung (Crack-pinning)

Bei dem Mechanismus der Rissverankerung geht man davon aus, dass während des Rissfortschritts Energie in dem Sinne verbraucht wird, dass steife, undurchdringliche Modifier den Riss ausbeulen (vgl. 2 in Abbildung 3.1). Dabei ist vorausgesetzt, dass die Zähigkeit zwischen elastischer Phase und spröder Duromerphase so unterschiedlich ist, dass die Partikel als undurchdringlich angenommen werden können. Dies gilt speziell für Glaspartikel und steife Thermoplastpartikel. Im Gegensatz zur Rissüberbrückung findet ein Riss des steifen Partikels nicht statt. Das Modell der Rissverankerung wurde erstmals von Lange⁴⁴ entwickelt. Dieser zeigte, dass sich die Länge der Rissspitze ändert, wenn während des Rissfortschritts eine Wechselwirkung mit einem inhomogenen Partikel stattfindet. Auf diese Weise wird für den Fortschritt des Risses mehr Energie benötigt. Dabei ist der Zusammenhang zwischen Schlagzähigkeit und dem mittleren Abstand der Toughener-Partikel nach Gleichung 1 gegeben.

$$\frac{K_{IC}}{K_0} = 1 + \frac{T}{d_s K_0}$$

Gleichung 1

K_{IC} ist in diesem Zusammenhang die Schlagzähigkeit des modifizierten Materials, K_0 die Schlagzähigkeit des nicht-modifizierten Materials, T die Spannung der Risslänge pro Risslängenabschnitt und d_s der mittlere Abstand der Partikel in der spröden Duromermatrix. Der mittlere Abstand der Partikel d_s ist ferner nach Gleichung 2 definiert.

$$d_s = \frac{2d_p(1-f)}{3f}$$

Gleichung 2

In diesem Fall ist d_p der mittlere Durchmesser der Partikel und f deren Volumenanteil. Aus Gleichung 1 und Gleichung 2 folgt demnach, dass ein möglichst geringer Abstand sowie ein möglichst großes Volumen der Partikel zu einer optimalen Schlagzähigkeitsverbesserung der spröden Materialien führen.

Rissverankerung und Rissüberbrückungen können in der Realität nur schwer voneinander getrennt werden. Meist tritt eine Mischung aus beiden Mechanismen auf. Aus diesem Grund dient das Modell von Rose⁴³, welches eine Mischung aus Rissüberbrückung und Rissverankerung beinhaltet, am besten zur Beschreibung der in der Realität auftretenden Mechanismen.

Auch Rissverankerungsmechanismen werden mittels rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen charakterisiert. Dabei werden Kehrseiten in der Nähe von phasenseparierten Partikeln beobachtet.³³

Schlagzähmodifizierung mittels Rissumleitung (Crack path deflection)

Der Mechanismus der Rissumleitung beschreibt einen Vorgang, bei dem die steifen Modifizierpartikel dafür sorgen, dass der durch das Material fortschreitende Riss von seiner Vorzugsrichtung abweicht (vgl. 3 in Abbildung 3.1).³³ Dies führt dazu, dass die Weglänge und somit die Oberfläche des Rissfortschritts vergrößert wird, was wiederum mehr Energie benötigt. Auch in diesem Fall wird der Mechanismus der Rissumleitung mit Hilfe von rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen festgestellt.

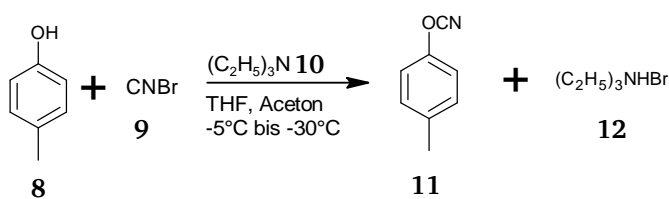
Schlagzähmodifizierung mittels Partikel induzierter Scherfugung (Particle-induced shear banding)

Von einer Partikel-induzierten Scherfugung spricht man in dem Fall, wenn die steifen Modifizierpartikel der Energie des Rissfortschritts nachgeben, wobei das Steifigkeitsmodul der Partikel in dem Sinne abnimmt, dass sie nicht mehr als steife Partikel, sondern als elastisch betrachtet werden können. Speziell in dem Fall von steifen Thermoplastpartikeln tritt diese Art von Mechanismus auf. Solch ein Modulunterschied führt zu einer signifikanten

Spannungskonzentration, was wiederum Scherfugungen im Material erzeugt (vgl. 4 in Abbildung 3.1).

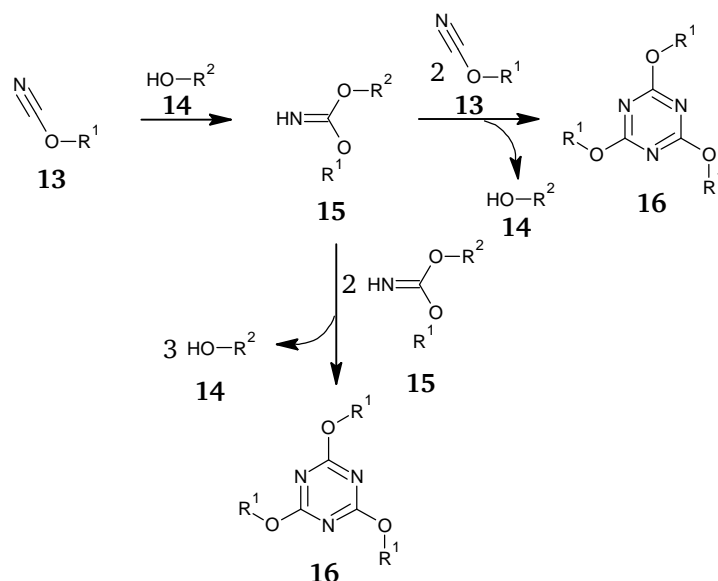
3.3. Cyanatesterharze

Über die letzten Jahrzehnte haben sich aromatische Cyanatesterharze als einzigartige Klasse von duromeren Hochleistungspolymeren etabliert. Sie finden Verwendung sowohl als Prepreg-Matrixharze als auch als Infusionsharze in der Elektronik- sowie Luft- und Raumfahrtindustrie. Deren außergewöhnliche Eigenschaften im Hinblick auf niedrige Wasseraufnahme, elektrische Eigenschaften, gute thermische Beständigkeit, Flammbeständigkeit sowie sehr gute Verarbeitbarkeit machen die Cyanatesterharze zu einer der meist verwendeten Duromerklasse neben den Epoxid- und Bismaleimidharzen für Hochleistungsanwendungen. Die kommerzielle Herstellung von Cyanatesterharzen erfolgt ausgehend von den entsprechenden Phenolen **8** mit Cyanhalogeniden **9** in Anwesenheit einer Base **10** (Schema 3.6).⁴⁵



Schema 3.6: Schematische Darstellung der Herstellung von Cyanatesterharzen **11** ausgehend von Phenolen **8** und Cyanbromid **9**.⁴⁶

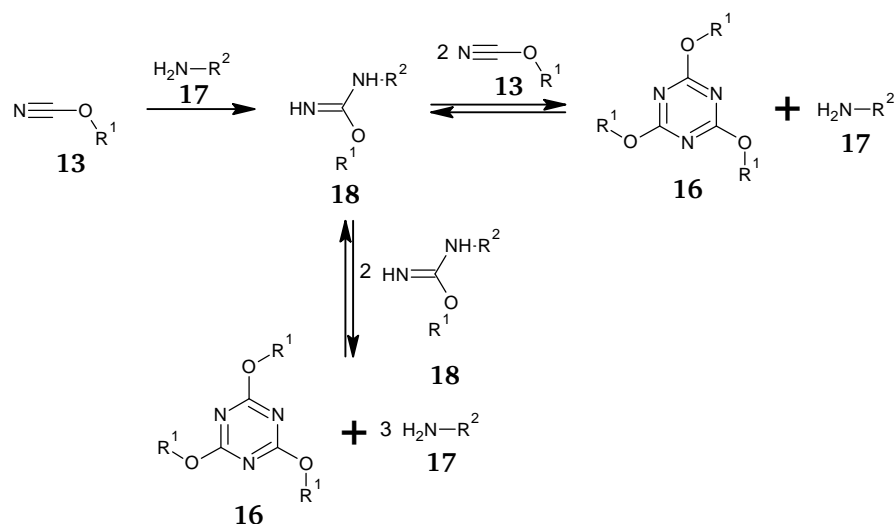
Die Vernetzung von Cyanatesterharzen **13** findet herkömmlich mit Hilfe von carboxylierten oder chelatisierten Übergangsmetallkatalysatoren bei Anwesenheit von Co-Katalysatoren statt, die mindestens ein aktives Proton besitzen.⁴⁷⁻⁴⁹ Der Mechanismus der Polymerisation von Cyanatestern **13** mit Hilfe von phenolischen Co-Katalysatoren **14** ist in Schema 3.7 dargestellt.



Schema 3.7: Schematische Darstellung der Ausbildung von Triazin **16**, ausgehend von Cyanatestern **13** mit Hilfe von phenolischen Co-Katalysatoren **14**.⁵⁰

Dabei wird die Polymerisation durch nukleophile Addition des phenolischen Co-Katalysators **14** an das Kohlenstoffatom der Cyanatesterfunktion **13** initiiert. Das gebildete Iminocarbonat **15** ist anschließend in der Lage, eine Cyclisierungsreaktion mit zwei weiteren Cyanatestern **13** unter Bildung von Triazin **16** und der Rückbildung des Co-Katalysators **14** einzugehen.

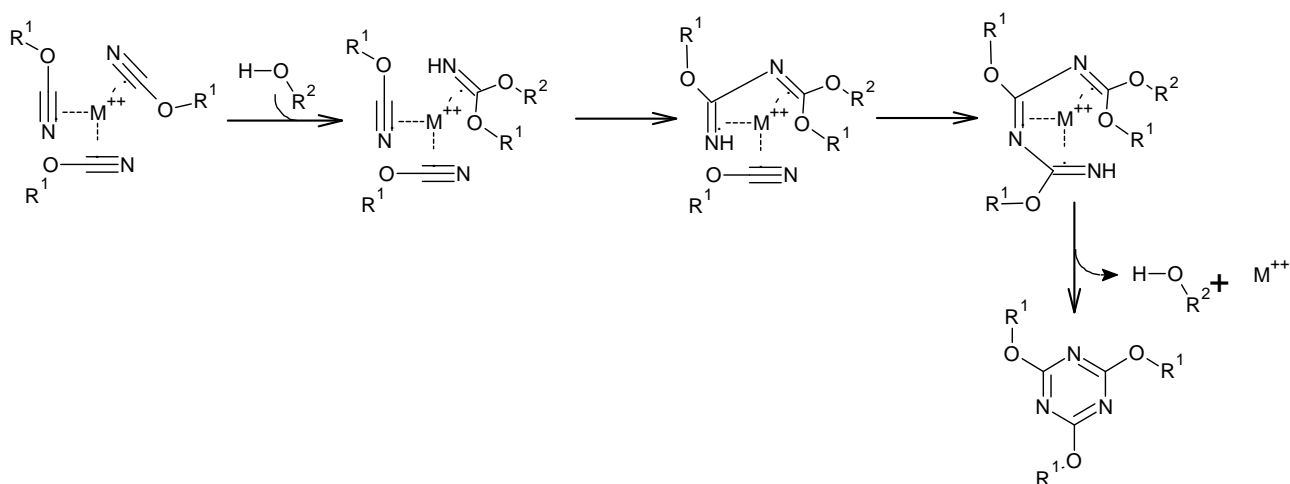
Ohne den Zusatz eines Co-Katalysators ist die Löslichkeit des zusätzlich hinzugefügten Übergangsmetallkatalysators im Cyanatesterharz gering. Dies führt zu einer inhomogenen Verteilung des Katalysators in der Matrix, woraus wiederum lange Härtingszeiten sowie inhomogen gehärtete Materialien resultieren. Ein in der Literatur^{46, 48, 49, 51, 52} häufig verwendeter und kommerziell eingesetzter Co-Katalysator ist Nonylphenol. Nicht nur, dass die gesundheitlichen Risiken von Übergangsmetallkatalysatoren bedenklich sind, ist Nonylphenol seit Dezember 2012 als „substance of very high concern (SVHC)“ durch die ECHA gelistet.⁵³ Aus diesem Grund sollte auf die Verwendung von Nonylphenol als Co-Katalysator verzichtet werden. Als Alternative zu Nonylphenol bieten sich Substanzen an, welche aktive Protonen besitzen. In diesem Zusammenhang wurden auch Amine **17** erfolgreich zur Vernetzung von Cyanatestern eingesetzt.⁵⁰ Allerdings sollte dabei die erhöhte Nukleophilie der Amine im Vergleich zu phenolischen Komponenten beachtet werden. Das Amin ist in der Lage, an den Kohlenstoff der Cyanatester **13** nukleophil anzugreifen und nach Protonenübertragung die initiiierende Spezies Isoharnstoff **18** zu bilden, was in Schema 3.8 dargestellt ist.



Schema 3.8: Schematische Darstellung der Ausbildung von Triazin **16**, ausgehend von Cyanatestern **13** mit Hilfe von aminischen Co-Katalysatoren **17**.⁵⁰

Ausgehend von Isoharnstoff **18** findet nun die Cyclisierung mit zwei weiteren Cyanatestern **13** oder Isoharnstoffen **18** unter Bildung von Triazin **16** und der Rückführung des Co-Katalysators **17** analog zum Mechanismus aus Schema 3.7 statt. Da die Reaktivität von Aminen **17** gegenüber den elektrophilen Cyanatestern **13** sehr hoch ist, kann in diesen Fällen sogar auf den Einsatz von Übergangsmetallkatalysatoren verzichtet werden.

Die Funktion des Übergangsmetallkatalysators M^{++} im Laufe der Polymerisation ist die Optimierung der Cyclisierung von drei Cyanatmonomeren durch die Ausbildung eines koordinierenden Komplexes, was schematisch in Schema 3.9 dargestellt ist.⁵⁰



Schema 3.9: Schematische Darstellung der Cyclotrimerisierung von drei Cyanatmonomeren katalysiert mit Hilfe eines Übergangsmetallkatalysators M^{++} sowie eines Co-Katalysators.^{54, 55}

Der Mechanismus der Triazinbildung von Cyanatestern ist zudem von weiteren Gruppen genauer untersucht worden, wobei verschiedenste Wege und Möglichkeiten der Vernetzung aufgezeigt wurden.^{54, 56-59} Von der genaueren Betrachtung dieser sehr ähnlichen

Reaktionsmechanismen wird jedoch in dieser Arbeit abgesehen. In diesem Zusammenhang sei allerdings erwähnt, dass eine Cyclisierung von reinen Cyanatesteren ohne den Einsatz von geeigneten Katalysatoren nicht stattfindet.⁶⁰ Ohne den gezielten Einsatz eines Katalysators, beziehungsweise Co-Katalysators kann eine Vernetzung nur durch Unreinheiten des Cyanatesterharzes selbst, wie beispielsweise Wasser oder Phenolen, resultierend aus dem Herstellungsprozess, initiiert werden.^{50, 61, 62}

Im Hinblick auf den Einfluss der Co-Katalysatoren auf die Polymerisation von Cyanatesterharzen sowie der Eigenschaften der dargestellten Materialien zeigten Martin et al.⁴⁸, dass die Verwendung von mehr als 100 ppm Zinkoctoat oder -naphthenat als Übergangsmetallkatalysator zu einem signifikanten Abfall der Glasübergangstemperatur T_g führt. Der Einfluss der Konzentration des Übergangsmetallkatalysators auf den Umsatz der Triazinbildung wurde zudem von Galy et al.⁶³ untersucht, wobei festgestellt wurde, dass bei erhöhter Konzentration des Übergangsmetallkatalysators die Enthalpie der Vernetzungsreaktion abnimmt. Allerdings zeigte sich, dass bei einer Konzentration ab mehreren hundert ppm des Übergangsmetallkatalysators die Reaktionsenthalpie der Triazinbildung konstant blieb.⁵⁰

Die Gruppe um Nair⁶⁴ untersuchte den quantitativen Einfluss von verschiedenen Übergangsmetallkatalysatoren auf die Vernetzung von Cyanatesterharzen mit Hilfe von dynamischen DSC Untersuchungen. Dabei bestimmten sie die Aktivierungsenergie E_a , den Präexponentiellen Faktor A sowie die Reaktionsordnung n der Polymerisation von Bisphenol A Dicyanatestern in Kombination mit unterschiedlichen Übergangsmetall-Acetylacetonat Koordinationsverbindungen. In diesem Zusammenhang fiel zunächst auf, dass E_a mit zunehmender Katalysatorkonzentration abnimmt, was bereits von anderen Gruppen⁶³ gezeigt wurde. Weiterhin zeigte sich jedoch, dass ein Zusammenhang zwischen E_a und der Stabilität der Übergangsmetallkomplexe in dem Sinne besteht, dass E_a mit steigender Komplexstabilität zunimmt. Die Katalysatoraktivität nahm für zweiwertige Ionen in der Reihenfolge $Mn^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$ zu. Für dreiwertige Ionen zeigte sich eine Abnahme in der Katalysatoraktivität in der Reihenfolge $Fe^{3+} > Co^{3+} > Cr^{3+}$. Weiterhin zeigten Hamerton et al.⁶⁵, dass die Aktivität der Polymerisation der Cyanatesterharze nicht nur vom Katalysator, sondern auch von der strukturellen Konfiguration der verwendeten Cyanatester abhängt.

Trotz der Vielzahl an außergewöhnlichen Eigenschaften, die die Klasse der Cyanatesterharze aufweisen, besitzen diese Duromere auch einige negative Eigenschaften, was deren kommerziellen Einsatz bisher einschränkt. In diesem Zusammenhang sei zunächst erwähnt, dass Cyanatesterharze im Vergleich zu Epoxidharzen teuer sind, was deren Verwendung auf Spezialanwendungen reduziert. Weiterhin besitzen gehärtete Cyanatesterharze eine - im Vergleich zu anderen Duromeren - sehr hohe Sprödigkeit, was den Einsatz in strukturell tragenden Bauteilen, speziell in der Luft- und Raumfahrt, verhindert. Diese hohe Sprödigkeit resultiert aus der hohen Vernetzungsdichte des Triazinnetzwerks, was jedoch gleichzeitig für die hohe thermische Stabilität im Sinne des T_g sowie der Zersetzungstemperatur T_d der

gehärteten Materialien verantwortlich ist. Aus diesem Grund werden Cyanatesterharze vorzugsweise in Leiterplatten sowie Solarpanels, welche keinen hohen mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt sind, eingesetzt.

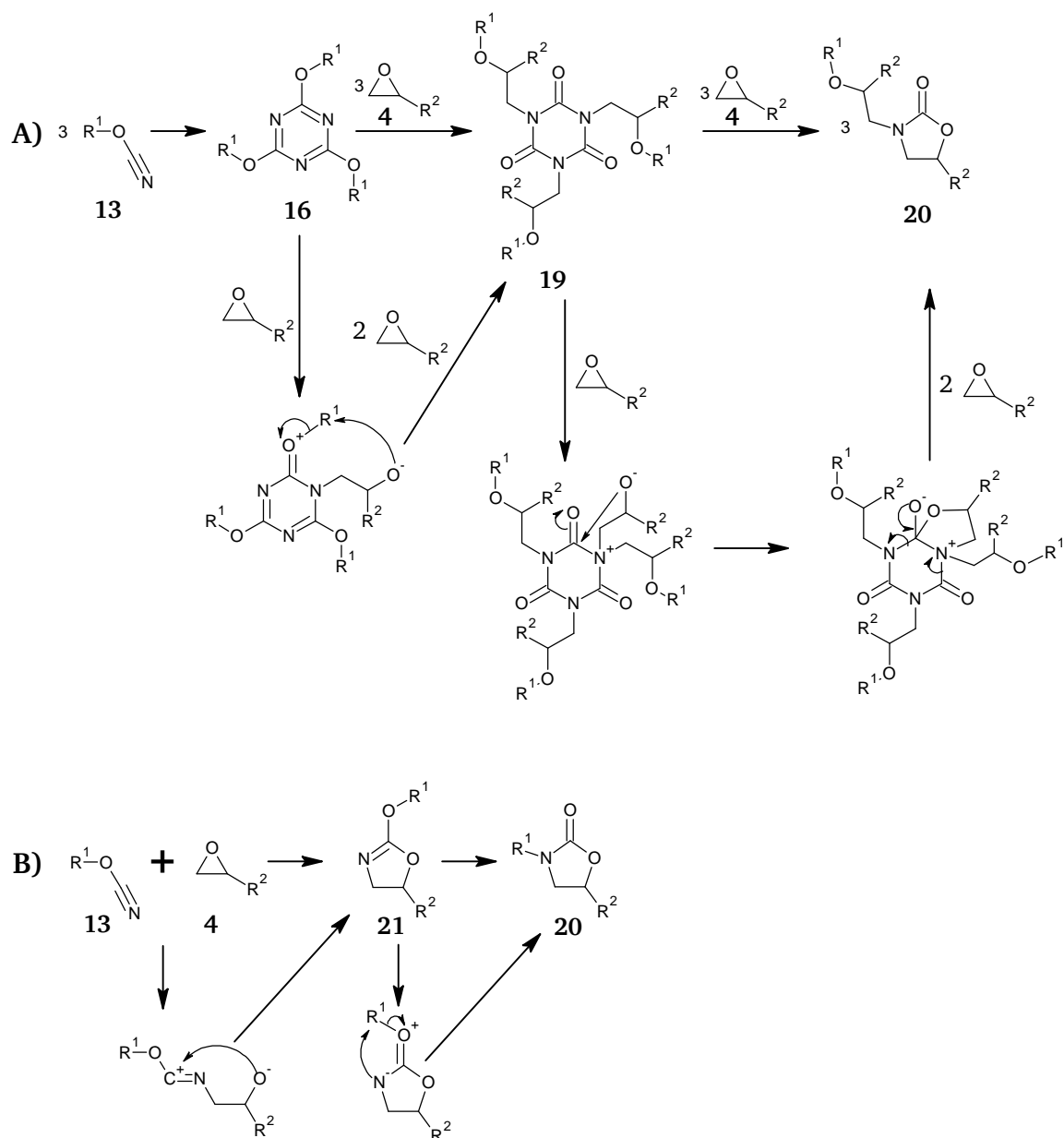
Bezüglich der Modifizierung von spröden Duromersystemen hat sich herausgestellt, dass mittels Mischen mit Elastomeren^{30, 32}, Thermoplasten^{35, 36, 66, 67} sowie anderen Modifiern^{38-40, 68} die Schlagzähigkeit der Materialien signifikant verbessert wird. In diesem Zusammenhang sei jedoch erwähnt, dass bei allen genannten Modifizierungen zwar die mechanischen Eigenschaften im Hinblick auf die Schlagzähigkeit verbessert werden, jedoch die thermischen Eigenschaften im Sinne der thermischen Degradationstemperatur T_d sowie von T_g abnehmen. Für die Anwendung der Materialien unter erhöhten Temperaturen müssen demnach auch die thermischen Eigenschaften des Modifiers, wie beispielsweise T_g , T_d sowie die Langzeitstabilität unter hohen Temperaturen berücksichtigt werden.

3.4. Formulierungen von Cyanatesterharzen

Um die Nachteile von Cyanatesterharzen, wie beispielsweise hydrolytische Degradation und mechanische Belastbarkeit zu umgehen, hat sich gezeigt, dass Kombinationen von Cyanatesterharzen mit anderen Harzsystemen deren negative Eigenschaften zurückdrängen können. Aufgrund der Ausbildung von alternativen Netzwerkstrukturen werden auf diese Weise Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften geschaffen. In den folgenden Kapiteln sollen daher Möglichkeiten von Cyanatesterharz-Formulierungen beschrieben werden.

3.4.1. Cyanatester- Epoxidharze

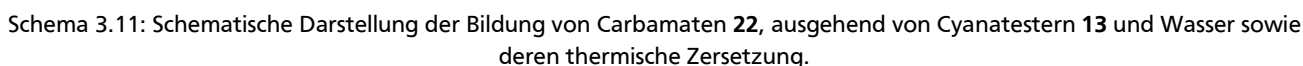
Die Kombination von Cyanatesterharzen mit Epoxidharzen ist in den letzten Jahren erforscht worden.⁶⁹⁻⁷¹ In Anwesenheit von Epoxidfunktionen **4** während der Vernetzung von Cyanatestergruppen **13** bildet sich ein, von dem klassischen Triazinnetzwerk **16** unterschiedliches Duomer aus. Der Mechanismus der Vernetzung zwischen Cyanatester- **13** und Epoxidgruppen **4** unter Bildung von Oxazolidinon **20** wurde in vorangegangenen Studien^{72, 73} erforscht und ist in Schema 3.10 dargestellt.



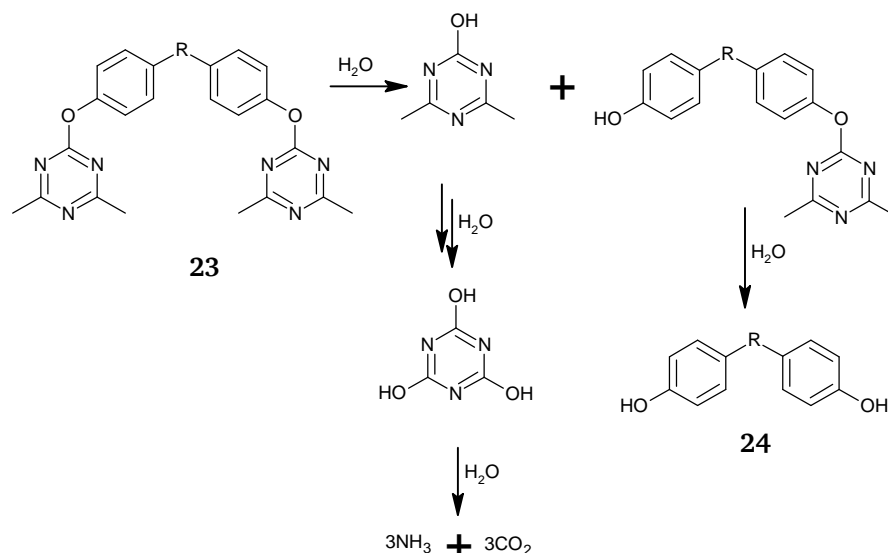
Schema 3.10: Schematische Darstellung der Bildung von Oxazolidinon **20**, ausgehend von Cyanatester **13** und Epoxid **4**.^{50, 69, 74}

In Schema 3.10 ist zu erkennen, dass die Bildung von Oxazolidinon **20**, ausgehend von Cyanatester **13** und Epoxid **4** über zwei verschiedene Mechanismen verlaufen kann. Zum einen findet zunächst die Homopolymerisation von Cyanatestergruppen **13** zu Triazin **16** durch Cyclotrimerisierung statt (Weg A). Im folgenden Reaktionsschritt findet eine nukleophile Addition der Oxirangruppen von **4** an dem Stickstoffatom der Triazinfunktion von **16** statt, gefolgt von der Isomerisierung von Cyanurat zur thermodynamisch stabileren Spezies Isocyanurat **19**. Die anschließende nukleophile Addition einer weiteren Oxiranfunktion von **4** an das Stickstoffatom der Isocyanurat Spezies **19** führt zur Bildung von Oxazolidinon **20** mittels intramolekularer Elektronenumlagerung und unter Zerfall des Isocyanurats **19**. Zum anderen ist es möglich, dass die Bildung von Oxazolidinon **20** mittels direkter nukleophiler Addition der Cyanatesterfunktion **13** an die Oxiranfunktion von **4** unter Bildung von Oxazolin **21** und anschließender Isomerisierung stattfindet (Weg B).

Cyanatesterne besitzen eine erhöhte Labilität gegenüber Feuchtigkeit. Zum einen können im nicht ausgehärteten Zustand durch nukleophile Addition mit Wasser Carbamate entstehen, welche unter Wärmeeinfluss zu Aminen und Kohlenstoffdioxid zerfallen. Der Mechanismus der Carbamatbildung und deren thermischer Degradation ist in Schema 3.11 dargestellt.



Zum anderen wurde nachgewiesen, dass reine Triazinnetzwerke aufgrund der hohen Vernetzungsdichte zwar weniger Wasser aufnehmen als herkömmliche Epoxidharznetzwerke, die hydrolytische Degradation des Duromernetzwerks jedoch schneller verläuft.⁷⁹ Die hydrolytische Degradation von reinen gehärteten Cyanatesterharzen wurde anhand von Defekten der Materialstruktur sowie der signifikanten Abnahme der Glasübergangstemperatur T_g nach hydrolytischer Alterung festgestellt.⁸⁰ Weiterhin bestimmte die Gruppe um Marella⁷⁹ die Kinetik der hydrolytischen Degradation mittels nukleophiler Substitution an polyaromatischen Triazinnetzwerken mit Hilfe von Nahinfrarot (NIR) Untersuchungen sowie der Massezunahme der Proben als pseudo-erste Ordnung. Die phenolischen Substitutionsprodukte **24** wurden mit Hilfe der NIR-Untersuchungen vom absorbierten Wasser getrennt und quantifiziert. Der Mechanismus der hydrolytischen Degradation des Triazinnetzwerks **23** ist in Schema 3.12 dargestellt.



Schema 3.12: Schematische Darstellung des Mechanismus der hydrolytischen Degradation von Polytriazinen.⁸⁰

Wie bereits erwähnt zeigte sich jedoch, dass die Kombination von Cyanatesterharzen mit Epoxidharzen zu einer signifikant besseren hygrothermalen Stabilität im Vergleich zu reinen Polytriazinen führt.⁷⁵⁻⁷⁸ Die Gruppe um Guo⁷⁸ stellte in diesem Zusammenhang fest, dass die Materialkombination, bestehend aus Bisphenol A Dicyanatester und einem Novolak basierten Epoxidharz, zu einer erhöhten Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit führt. Besonders gehärtete Formulierungen mit einem Epoxidanteil von <50 mol-% bezüglich der Cyanatesterfunktionen zeigten eine signifikant niedrigere Wasseraufnahme sowie einen wesentlich geringeren Verlust der Glasübergangstemperatur. Zudem wurde beobachtet, dass die Wasseraufnahme der Duomere mit steigender Vernetzungsdichte abnimmt. Die Beobachtung, dass das wesentlich polarere Oxazolidinonnetzwerk weniger Wasser aufnimmt als das weniger polare Triazinnetzwerk, wird mit Hilfe der Netzwerkdichte interpretiert. Die resultierende erhöhte Hydrophobizität ist demnach nicht auf die Polarität der heterocyclischen Gruppen sondern auf ein geringeres freies Volumen des Duomernetzwerks zurückzuführen. Das Triazin-Homopolymer benötigt aufgrund der sterisch anspruchsvollen Triazinfunktionen mehr freies Volumen als die kleineren Oxazolidinongruppen, was zu einer geringeren Wasseraufnahme der gehärteten Formulierungen führt.⁷⁸

Die Gruppe um Karad⁷⁵⁻⁷⁷ zeigte anhand von konstanter hygrothormaler Lagerung sowie regelmäßigen thermischen Belastungen zwischen 120°C bis 180°C von reinen Polytriazinen und Cyanatester-Epoxid-Duomeren, dass das Triazinnetzwerk eine höhere Wasseraufnahme sowie eine stärkere Abnahme der Glasübergangstemperatur T_g im Vergleich zu Cyanatester-Epoxid-Duomeren aufweist. In diesem Zusammenhang wurde vor allem der Einfluss der Temperatur⁷⁵, des Mischungsverhältnisses⁷⁶ von Cyanatester- zu Epoxidgruppen sowie der Struktur⁷⁷ des verwendeten Epoxidharzes untersucht. Auffällig war, dass difunktionelle sowie trifunktionelle Epoxidharze in Kombination mit Cyanatesterharzen im gehärteten Zustand weniger Wasser aufnehmen als reine Polytriazine. Im Gegensatz dazu zeigte sich, dass Duomere bestehend aus Tetraglycidylmethyldianilin (TGMDA) und Bisphenol A Dicyanatestern eine höhere Wasseraufnahme aufweisen als reine gehärtete

Cyanatesterharze.⁷⁷ In diesem Fall überwiegt die Polarität des tertiären Amins von TGMDA die des Triazinnetzwerks, sodass das verringerte freie Volumen des Oxazolidinonnetzwerks vernachlässigbar ist und vergleichsweise mehr Wasser aufgenommen wird.

Zusammenfassend wird festgehalten, dass durch Kombination von Epoxidharzen und Cyanatesterharzen eine verbesserte Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit erzielt wird. Im Hinblick auf die thermischen Eigenschaften der vernetzten Materialien im Sinne von T_g und T_d ist jedoch zu beachten, dass diese im Vergleich zu reinen Polytriazinen durch das Mischen mit einem weniger temperaturstabilen Epoxidharz abnehmen. Das Mischungsverhältnis ist demnach immer abhängig von den letztlich angestrebten Eigenschaften, die eine Anwendung der Materialien impliziert.

3.4.2. Bismaleimid-Triazin (BT) Harze

Bismaleimid / Triazin (BT) Harzmischungen wurden erstmals von Mitsubishi Gas and Chemical Corporation entwickelt und unter dem Handelsnamen *Skyflex®BT resins* kommerziell verkauft, wobei 2,2'-Bis(4-cyanatophenyl)isopropylen **25** und Bis(4-maleimidophenyl)methylen **26** (Abbildung 3.2) als Harzkomponenten verwendet wurden.⁸¹

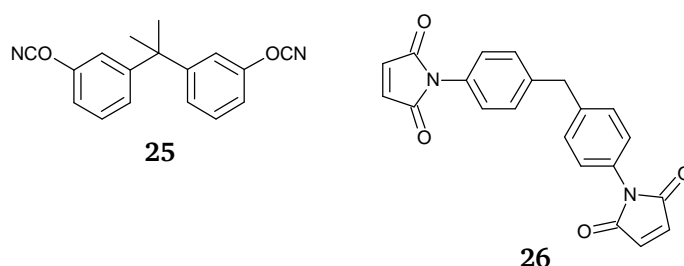
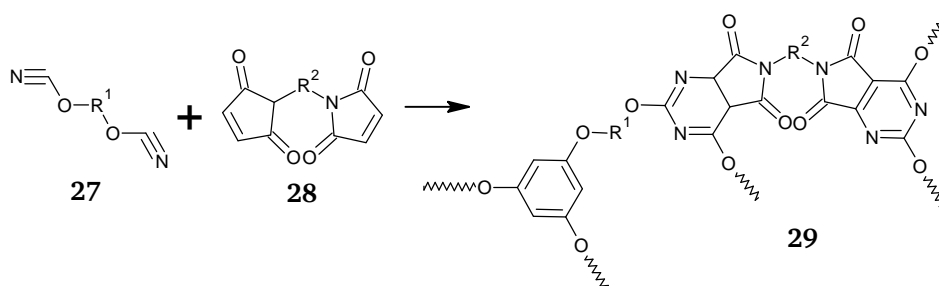


Abbildung 3.2: Molekulare Darstellung von 2,2'-Bis(4 cyanophenyl)isopropylen **25** und Bis(4-maleimidphenyl)methylen **26**.

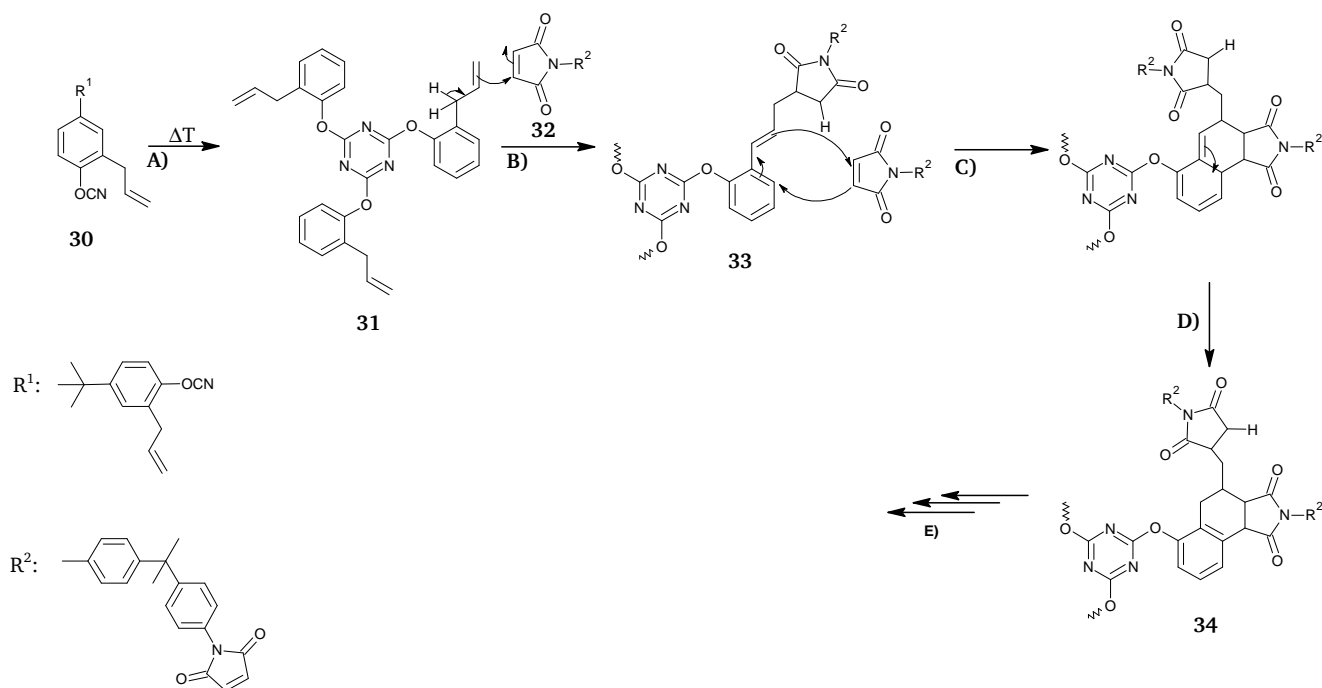
Da hochvernetzte reine Bismaleimidharze eine hohe Sprödigkeit aufweisen, sollte mit Hilfe dieser Kombinationen vor allem das Problem der geringen mechanischen Belastbarkeit der Materialien gelöst werden. Gemäß der Literatur⁸¹ findet eine Copolymerisation nach Schema 3.13 zwischen den beiden Harzkomponenten **27** und **28** statt, woraus ein Pyrimidin-basiertes polymeres Produkt der Form **29** resultiert.⁸¹



Schema 3.13: Postulierter Mechanismus der Copolymerisation von Cyanatesterharz **27** und Bismaleimid **28**.⁸¹

Jedoch konnten Hamerton und Barton mittels ^{15}N -spektroskopischen Untersuchungen die Pyrimidinstruktur **29** experimentell nicht nachweisen.⁵¹ Aus diesem Grund geht man nunmehr davon aus, dass Cyanatestergruppen nicht direkt mit Bismaleimidgruppen copolymerisieren, sondern vielmehr interpenetrierende polymere Netzwerke (IPN) ausbilden, was anhand des Auftretens von zwei Glasübergangstemperaturen im Duromer nachgewiesen wird.^{51, 82} Die Glasübergangstemperatur ist demnach immer durch die Komponente des Materials mit dem niedrigsten T_g limitiert. Zur ausführlichen Beschreibung von interpenetrierenden polymeren Netzwerken sei auf Kapitel 4.3 verwiesen.

Im Hinblick auf die Darstellung eines kovalent verknüpften Duromernetzwerks mit einem einzigen hohen T_g hat sich besonders der Einsatz von allylischen Modifiern etabliert.^{51, 83-87} Hamerton und Barton^{51, 83} wiesen in diesem Zusammenhang mit Hilfe von ^{13}C -spektroskopischen Untersuchungen nach, dass 2,2'-Bis(3-allyl-4-cyanatodiphenyl)isopropyl **30** in der Lage ist, gleichzeitig mit Cyanatesterfunktionen und Bismaleimidgruppen **32** nach der in Schema 3.14 dargestellten En-Diels-Alder-Reaktionsfolge zu reagieren. Somit konnte ein kovalent verknüpftes Netzwerk bestehend aus einem En-Diels-Alder-Addukt sowie den Homopolymeren ausgehend von Cyanatester- und Bismaleimidharzen der Form **34** dargestellt werden.



Schema 3.14: Von Hamerton und Barton nachgewiesener Mechanismus zur Vernetzung mittels En-Diels-Alder-Reaktionsfolge von Cyanatester- und Bismaleimidharzen mit Hilfe von allylischen Phasenvermittlern.⁵¹

Bei dem in Schema 3.14 experimentell nachgewiesenen Mechanismus findet zunächst eine Cyclotrimerisierung der Cyanatestergruppen von **30** zu Triazin **31** statt (A). Die Addition der allylischen Seitengruppe der Triazinspezies **31** an die Doppelbindung der Maleimidgruppe von **32** verläuft über eine En-Reaktion (B). Der elektrophile Charakter der π -Bindung des Bismaleimids **32** wird durch die in α -Position stehenden Carbonylgruppen begünstigt, wohingegen der nukleophile Charakter der Triazinspezies **31** durch den +M-Effekt des aromatischen Rings gefördert wird. Eine weitere Addition von Bismaleimid **32** an das Addukt **33** findet anschließend über eine 2+4-Cycloaddition statt (C). Mittels Rearomatisierung (D) entsteht das En-Diels-Alder-Addukt **34**, was in weiteren analogen Reaktionsschritten zum Duomer polymerisiert.

In vorangegangenen Studien hat sich besonders gezeigt, dass der Einsatz der kommerziell verfügbaren Komponenten 2,2'-Diallylbisphenol A **35** (Abbildung 3.3) gut geeignet zur Darstellung von BT-Duomersystemen ist.^{84, 85, 88}

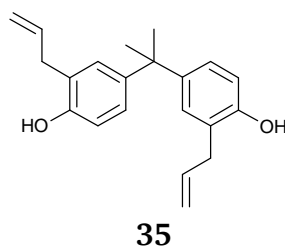


Abbildung 3.3: Molekulare Darstellung von 2,2'-Diallylbisphenol A **35**.

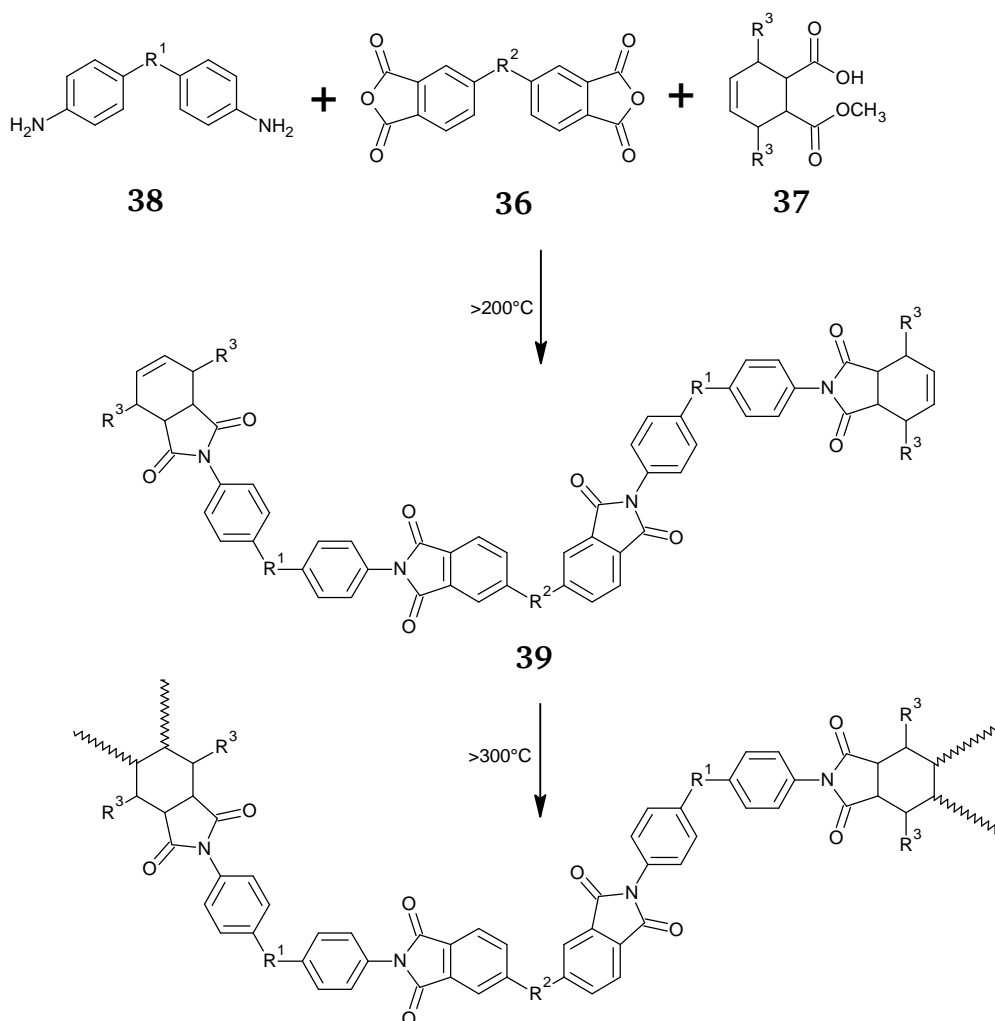
Roger et al.⁸⁹ zeigten zudem, dass **35** einer der effektivsten Modifier zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften auch unter erhöhten Temperaturen von spröden BMI Systemen darstellt. Des Weiteren haben die Hydroxygruppen von **35** einen katalytischen Effekt auf die Vernetzung von Cyanateestern **13** unter Ausbildung von Triazin **16** (vgl. Schema 3.7, S. 16). Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass **35** bei der Herstellung von BT-Duromersystemen sowohl als Katalysator für die Vernetzung des Cyanatesterharzes als auch als Schlagzähverbesserer für das BMI-Harz dient. Die beiden Duromernetzwerke werden - in Anlehnung an den in Schema 3.14 dargestellten Mechanismus - kovalent miteinander verknüpft.

Mit Hilfe von chemisch verknüpften duromeren Netzwerken hergestellt aus Cyanatester- und Bismaleimidharzen wurden Materialien dargestellt, die eine im Vergleich zu reinen gehärteten Bismaleimidharzen erhöhte Schlagzähigkeit aufweisen. Dabei ist jedoch zu erwähnen, dass diese Verbesserung der Schlagzähigkeit ohne Reduktion der Glasübergangstemperatur verläuft.^{83, 90} Die Zugabe eines allylischen Modifiers zu einer Mischung von Cyanatester- und Bismaleimidharzen erhöht den resultierenden T_g des Duromers relativ zu dem des gehärteten Cyanatesterharzes, da das Triazinnetzwerk an das Bismaleimidnetzwerk, welches den höheren T_g der beiden Duromere besitzt, kovalent angeknüpft wird. Da die Morphologie des Triazinnetzwerks jedoch nicht verändert wird, werden die besseren mechanischen Eigenschaften relativ zum Bismaleimidnetzwerk beibehalten.⁸¹

Trotz den hervorragenden Eigenschaften, welche die BT-Harze aufweisen, zeichnen sich Bismaleimide jedoch durch ihre Toxizität bei Einatmen sowie deren Verdacht auf krebserzeugende Wirkung aus.⁹¹ Im Hinblick auf den kommerziellen Einsatz dieser Duromerklasse stellt dies einen großen Nachteil dar.

3.5. Polyimidharze

Vor circa 30 Jahren wurden die ersten duromeren Polyimide in geförderten Programmen der United States Air Force und der NASA synthetisiert.⁹²⁻⁹⁴ Diese sogenannten *polymerized monomeric reactant* (PMR) PI's liegen auf der Grundlage von lösungsmittelbasierten aromatischen Dianhydriden **36**, gemischten Estersäuren der Form **37** sowie aromatischen Diaminen **38** vor. Die Additionsreaktionen sowie die folgende additive Vernetzung vom PMR-Harzen sind in Schema 3.15 illustriert.

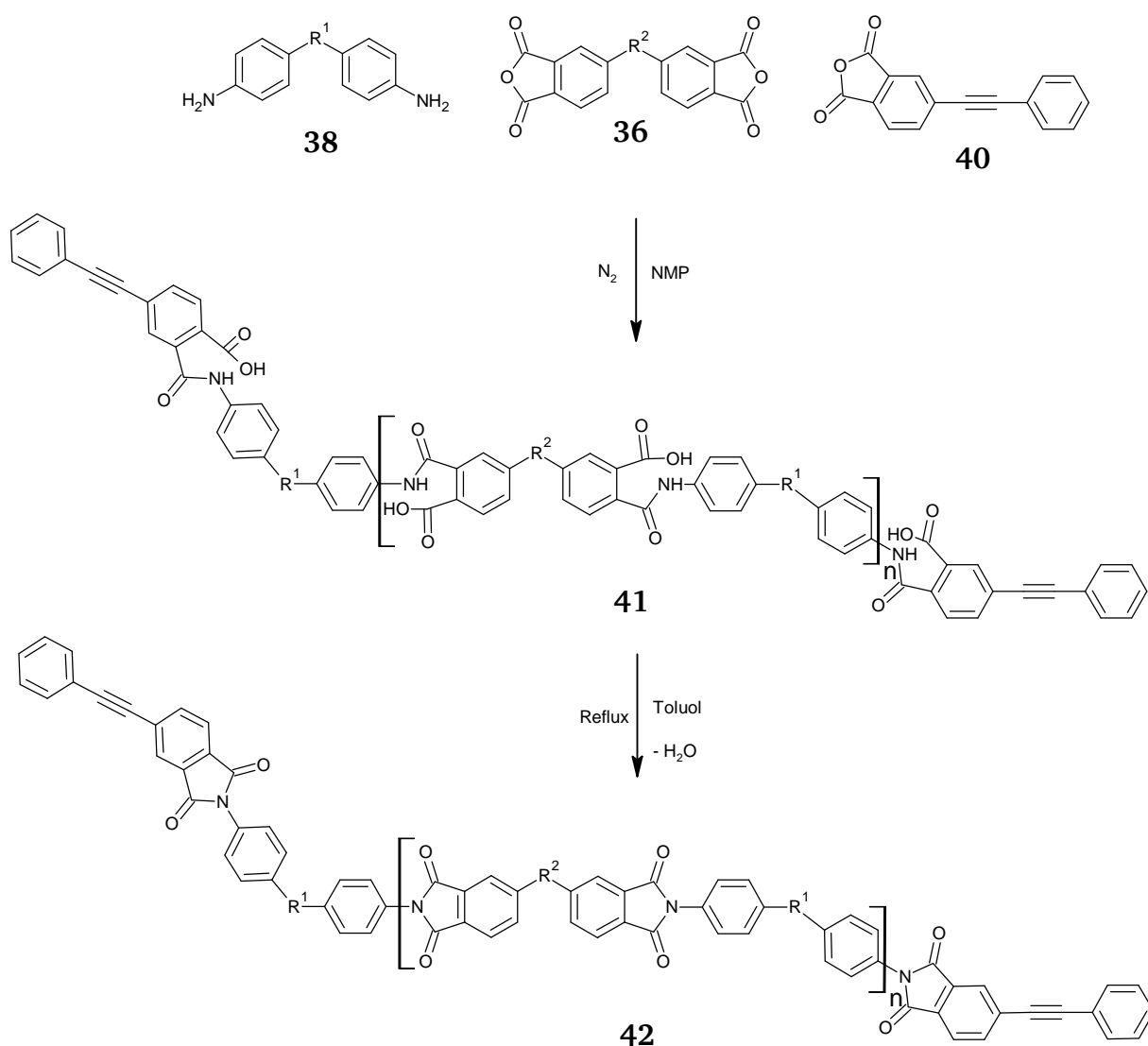


Schema 3.15: Schematische Darstellung der Darstellung und Vernetzung von PMR Polyimid-Harzen.

Die Polymerisation in Schema 3.15 findet über eine Additionsreaktion der π -Bindungen statt. Gängige und kommerziell erhältliche PMR-Harze, wie beispielsweise das *PMR-15*, wurden mit Hilfe von 5-Norbornen-2,3-dicarboxylanhydride synthetisiert, wobei die Vernetzung der Harze an den reaktiven Endgruppen 5-Norbornen stattfindet. Bei Langzeitversuchen unter erhöhten Temperaturen zeigte sich, dass genau dieses vernetzte 5-Norbornen - im Vergleich zum Polyimidrückgrat - labil gegenüber sehr hohen Temperaturen ist.⁹³ Dieses Problem versuchte man durch den Einbau von fluorierten Estern, wie beispielsweise 4,4'-Hexafluorisopropyl-bis-phthalsäuredimethylester⁹² in das PI-Rückgrat sowie mit sehr hoch molekularen Polyimidketten⁹³ zu lösen. Diese hohen Molekulargewichte der PI-Ketten wurden durch einen wesentlich geringeren Anteil von 5-Norbornen in der Monomermischung generiert, was zu einer wesentlich geringeren Degradation des vernetzten Materials unter erhöhten Temperaturen führte. Die 5-Norbornen-terminierten Imide mit vergleichbar hohem Molekulargewicht werden auch als PMR-Harze der zweiten Generation bezeichnet. Ein Problem der PMR-Harze der ersten und zweiten Generation ist, dass sie Methylendianilin (MDA) als Diaminkomponente beinhalten, welches ebenfalls als SVHC von der ECHA gelistet ist⁹⁵ und während der Polymerisation der Harze ausgasst. Trotzdem wird diese Art von Harzen heute noch immer kommerziell verkauft.⁶ Zu den PMR-Harzen der ersten und zweiten

Generation ähnliche oligomere Imide wurden mittels Einführung von alternativen Diaminen dargestellt. Diese so genannten *RP-46* Harze weisen eine ähnliche Chemie wie die PMR-Harze auf, jedoch wird anstatt MDA 3,4'-Oxydianilin verwendet, was eine wesentlich höhere Temperaturstabilität der resultierenden Duromere ermöglicht.⁹⁶ Aber auch in diesem Fall ist 3,4'-Oxydianilin als SVHC von der ECHA gelistet.⁹⁷ Kommerziell erhältliche PMR-Harze können aufgrund der hohen Viskositäten nicht in der Imid-Form **39** (vgl. Schema 3.15) verarbeitet werden. Sie liegen viel mehr in Form von gelösten Monomeren vor. Aus dieser Monomerlösung werden so genannte Prepregs hergestellt, welche in einem aufwendigen Autoklavprozess weiter verarbeitet werden. Die in PMR-Harzen befindlichen, gesundheitlich sehr bedenklichen Diamine werden während der Verarbeitung der Materialien emittiert. Aus heutiger Sicht schränken diese gesundheitlich bedenklichen Komponenten die kommerzielle Anwendung von PMR- und RPM-Harzen stark ein. Zudem sind Autoklavprozesse sehr teuer, weshalb der Fokus heutiger Harzsysteme auf Infiltrationsprozessen (LCM-Prozessen) liegt. Die komplexen und langen Härtungszyklen von PMR-Harzen sowie die ausgiebigen Nachhärtezyklen führen zudem zum vermehrten Auftreten von Mikrorissen im Duromer.⁹⁸ Aus diesem Grund wird intensiv an Alternativen für PMR- sowie RP-Harzen geforscht.

Eine vielversprechende Alternative stellen Phenylethynyl-terminierte Imide, sogenannte PETI-Harze, dar.⁹⁸⁻¹⁰⁰ PETI-Harze werden, ausgehend von aromatischen Diaminen **38**, aromatischen Anhydriden **36** sowie der teuren Komponente Phenylethynylphthalsäureanhydrid **40** gemäß Schema 3.16 dargestellt.



Schema 3.16: Schematische Darstellung der Synthese von Phenylethynyl-terminierten Imiden.⁹⁹

Bekannte, kommerziell erhältliche PETI-Oligomere werden vorzugsweise ausgehend von den zwei Diaminen 1,3-Bis(3-aminophenoxy)benzol (1,3,4-APB) sowie 3,4'-Oxydianilin (3,4'-ODA) und den Anhydriden Biphenyldianhydrid (3,3',4,4'-BPDA) sowie Phenylethynylphthalsäureanhydrid (PEPA) **40** dargestellt. Dabei bestimmt die Kettenlänge des Polyimids **42** die Glasübergangstemperatur des resultierenden Duromers in dem Sinne, dass mit steigender Kettenlänge der T_g zunimmt. Gleichzeitig nimmt mit steigender Kettenlänge die Anzahl an Phenylethynyl-Einheiten im Material ab, was demnach auch zu einer erhöhten Temperaturstabilität führt. Jedoch ist zu beachten, dass mit steigender Kettenlänge auch die Viskosität des Harzes **42** zunimmt, was bei der Verwendung in Injektionsverfahren hinsichtlich der Verarbeitbarkeit des Harzes hinderlich ist.

PETI-Harze liegen, im Gegensatz zu PMR-Harzen, in der Imid-Form **42** vor, was dazu führt, dass keine aromatischen Diamine während der Verarbeitung emittiert werden. Sie besitzen, verglichen mit anderen Polyimid-Harzen, niedrige Viskositäten, welche auch mit Hilfe des Verhältnisses der beiden Diamine gesteuert werden können. Aufgrund der erhöhten

Flexibilität des aromatischen Rückgrats von 1,3-Bis(3-aminophenoxy)benzol im Gegensatz zu 3,4'-Oxydianilin wird die Beweglichkeit des Polyimidrückgrats mit steigendem Anteil 1,3-Bis(3-aminophenoxy)benzol erhöht und somit die Viskosität des Imid-Oligomers herabgesetzt. Dies bedeutet, dass PETI-Oligomere wesentlich geringere Viskositäten als PMR-Harze besitzen und demnach auch in Injektionsverfahren verarbeitet werden können.^{98, 99} Jedoch ist die Ursache der niedrigeren Viskosität nicht nur auf das flexiblere Polymerrückgrat, sondern auch auf die Einführung der Phenylethynyl-Endgruppen zurückzuführen. Da PETI-Oligomere zudem keine Lösungsmittel enthalten, werden Porositäten durch ausgasende Lösungsmittelreste in CFK Bauteilen vermieden.⁶ Nichtsdestotrotz weisen PETI-Harze im Vergleich zu anderen kommerziell verwendeten Harzsystemen, wie Cyanatester-, Bismaleimid- und Benzoxazinharzen, signifikant höhere Viskositäten sowie wesentlich höhere Vernetzungstemperaturen auf, was deren Einsatz, speziell in LCM-Verfahren noch immer auf Spezialanwendungen beschränkt.¹⁰¹ Nur mit speziellen Hochtemperaturwerkzeugen können diese Harze in LCM-Verfahren verarbeitet werden. Der überwiegende Anteil aktueller Studien beschäftigt sich daher mit der Einführung von neuartigen Diaminen zur Reduktion der Viskositäten.^{99, 102, 103} Jedoch zeigt sich anhand dieser Studien, dass auch niedrige Viskositäten von Polyimiden erst bei Temperaturen von weit über 200°C erreicht werden, was bedeutet, dass auch diese Materialien nicht in kommerziellen LCM-Verfahren prozessiert werden können. Im direkten Vergleich zu den bereits beschriebenen Harzsystemen schränkt auch der sehr hohe Preis - bedingt durch die kostspielige Komponente Phenylethynylphthalsäureanhydrid **40** - den kommerziellen Einsatz von PETI-Harzen auf Spezialanwendungen ein.

Cao et al.¹⁰⁴ zeigte weiterhin, dass die Substitution von Diaminen mit Cyanogruppen zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, im Sinne der Zugfestigkeit sowie einer verbesserten Abschälfestigkeit des vernetzten Materials führt. Eine neue Art von Polyimiden wurde von der Gruppe um Wright¹⁰⁵ entwickelt. Diese stellten polyedrische oligomere Silesquioxan- (POSS) substituierte Diamine dar, welche anschließend mittels der in Schema 3.16 beschriebenen Syntheseroute zu PETI-Harzen umgesetzt wurden. Diese silikonischen Duromere weisen eine im Vergleich zu reinen PETI-Harzen erhöhte Temperaturstabilität, im Sinne von T_g und T_d im vernetzten Zustand auf.

Die Gruppe um Scola¹⁰⁶ hat den Mechanismus der Vernetzung von PETI-Harzen mit Hilfe von Festkörper-¹³C-NMR spektroskopischen Untersuchungen anhand von ¹³C-markierten Phenylethynyl-terminierten Imiden nachgewiesen. Der Mechanismus ist in Schema 3.17 dargestellt.

Scola et al.¹⁰⁶ wiesen das Vorliegen von aliphatischen als auch aromatischen Doppelbindungen sowie schwache Signale von Einfachbindungen nach der Vernetzung zwischen 320°C und 400°C an den Modellsubstanzen ¹³C-PEPA—3,4'-ODA und ¹³C-PETI5 nach. Zum gleichen prozentualen Anteil nahm die Intensität der Signale der Dreifachbindungen der Substanzen ab. Die Hauptreaktion der Vernetzung von PETI-Harzen verläuft demnach über Polyadditionen der Ethinbindungen von **43** unter Ausbildung von Polyen-Strukturen **44** (Reaktionsweg A) sowie über Additionen unter Bildung von aromatischen Strukturen der Form **45** und **46** (Reaktionsweg B). Polyen-Strukturen, wie in **44** können in verschiedenen Konformationen vorliegen, welche in Abbildung 3.4 dargestellt sind.

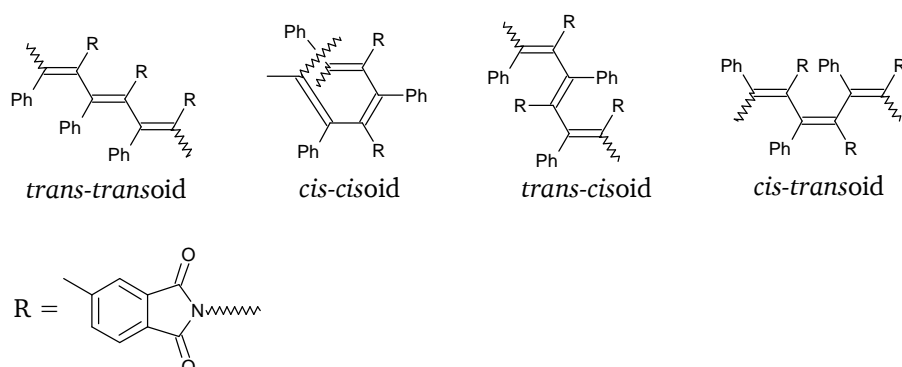


Abbildung 3.4: Molekulare Darstellungen der möglichen Konformationen der gebildeten Polyen-Strukturen im Laufe der Ethin-Ethin-Addition von Phenylethynyl-terminierten Imiden.¹⁰⁷

Generell kann man davon ausgehen, dass die Polyen-Strukturen **44**, ausgehend von Phenylethynyl **43**, aus einer Mischung der in Abbildung 3.4 dargestellten Konformationen vorliegt, da eine Vorzugsorientierung des Polyacetylen Rückgrats nur durch den Zusatz von geeigneten Katalysatoren oder mit Hilfe von sterisch anspruchsvollen chiralen funktionellen Gruppen im Molekül induziert wird.¹⁰⁷⁻¹¹⁰ Dadurch würde eine helikale Chiralität des Polymerrückgrats generiert werden.^{107, 110} Jedoch findet in diesem Fall die Vernetzung thermisch statt, wodurch eine Vorzugsorientierung des Polymerrückgrats nicht garantiert wird. Ausgehend von diesen Polyenstrukturen **44** werden darüber hinaus über intra- und intermolekulare Diels-Alder Reaktionen cycloolefinische-(**49** und **50**, Reaktionswege E und F) sowie verzweigte olefinische Strukturen **51** (Reaktionsweg G) gebildet. Des Weiteren besteht im Falle von *cis-cisoiden* polyenen Strukturen **44** die Möglichkeit von intramolekularen Additionen unter Bildung von Cycloolefinen **47** (Reaktionsweg C). Diese Reaktionsprodukte sind anschließend in der Lage, mit *cis-cisoidalen* Polyenen **44** über eine 2+4-Cycloaddition polycyclische Strukturen **48** auszubilden (Reaktionsweg D). Diese sogenannten olefinischen Strukturen kommen im Gegensatz zu den aromatischen und polyenen Strukturen nur im Unterschuss vor.

Im Allgemeinen zeichnen sich gehärtete PETI-Harze durch ihre außerordentlichen mechanischen Eigenschaften auch unter erhöhten Temperaturen aus.^{111, 112} Aufgrund der hohen mechanischen Belastbarkeit bei gleichzeitig hoher thermischer Belastung, stellen sie eine einzigartige Klasse von hochtemperaturstabilen Duromeren für CFK-Materialien dar.

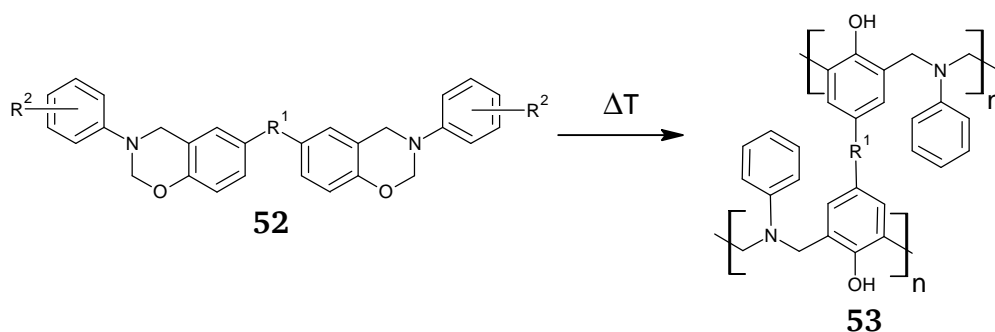
Jedoch schränken noch immer der hohe Preis sowie die schwierige Prozessierbarkeit der PETI-Harze deren kommerziellen Einsatz stark ein.

3.6. Weitere Matrixharze für Hochtemperaturanwendungen

Neben den in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Verbindungen gibt es noch eine Reihe von weiteren Harzklassen, welche für Anwendungen unter erhöhten Temperaturen geeignet sind. Im Folgenden sollen diese kurz genannt und deren Vor- und Nachteile aufgezeigt werden.

3.6.1. Benzoxazinharze

Obwohl erste Publikationen über Benzoxazinharze bereits in den 1940er^{113, 114} Jahren veröffentlicht wurden, ist diese Duromerklasse im Vergleich zu anderen kommerziell etablierten Harzen bisher nicht sehr ausführlich erforscht. Benzoxazinverbindungen der Form **52** vernetzen über ringöffnende Polymerisationen (ROP) gemäß Schema 3.18.

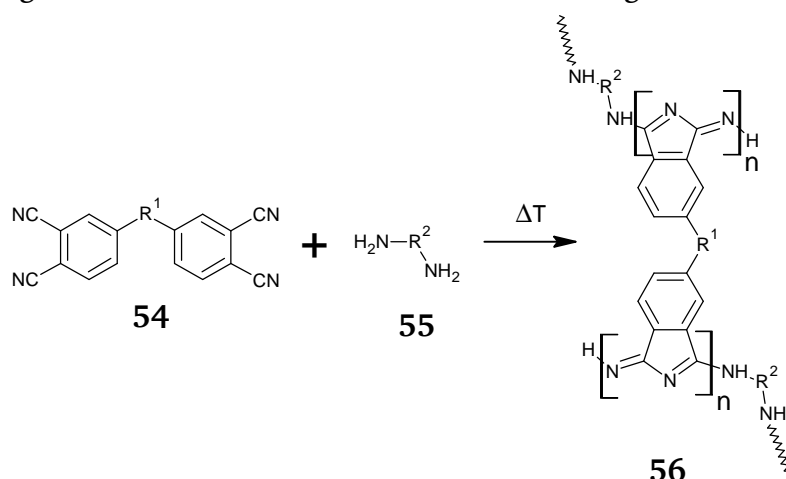


Schema 3.18: Schematische Darstellung der ROP von Benzoxazinen **52**.¹¹⁵

Polybenzoxazine besitzen eine Reihe von Vorteilen. Dazu zählen ein nahezu nicht vorhandener Volumenschrumpfung während der Vernetzung, eine sehr niedrige Wasseraufnahme sowie relativ hohe Glasübergangstemperaturen. Außerdem benötigen sie keine zusätzlichen Katalysatoren zur Vernetzung. Trotz dieser Vorteile werden sie heute nur selten kommerziell eingesetzt. Dies liegt vor allem an ihrer ausgeprägten Sprödigkeit sowie hohen Härtungstemperaturen. Zudem liegen die meisten Monomere in fester Form vor, was deren Prozessierbarkeit besonders in LCM-Verfahren erschwert. Ein entscheidender Aspekt im Hinblick auf den Einsatz von Benzoxazinharzen ist deren Glasübergangstemperatur. Gemessen an den klassischen Epoxidharzen zeichnen sich Polybenzoxazine durch vergleichbare T_g 's aus, welche jedoch gegenüber anderen Hochtemperaturduromeren sehr niedrig sind.¹¹⁵ Für Hochtemperaturanwendungen wird aus diesem Grund bevorzugt auf andere Harzsysteme zurückgegriffen.

3.6.2. Phthalonitrilharze

Die Leistungsfähigkeit von Phenylethynyl-terminierten Polyimiden in Bezug auf thermische Beständigkeit, T_g , Wasseraufnahme sowie mechanische Belastbarkeit übertrifft bisher nur die Klasse der Phthalonitrilharze. Duomere Polyphthalonitrile besitzen Glasübergangstemperaturen von bis zu 500°C, was Einsatztemperaturen von bis zu 450°C in strukturell tragenden Komponenten ermöglicht.⁷ Erstmals entwickelt und beschrieben wurden Polyphthalonitrile von Teddy M. Keller am *Naval Research Laboratory (NRL)* der US Navy im Jahre 1983. Dabei wird das Duomernetzwerk **56**, ausgehend von Diphthalonitrilen **54**, durch additive Cyclisierung mit aromatischen Diaminen der Form **55** gebildet.¹¹⁶



Schema 3.19: Schematische Darstellung der Synthese von Polyphthalonitrilnetzwerken **56** ausgehend von Diphthalonitrilen **54** und aromatischen Diaminen **55**.¹¹⁶

Allerdings ist es auch möglich, dass neben den gebildeten linearen 2-Iminopyrrol Strukturen **56** auch cyclische Phthalocyanine sowie Triazinstrukturen, ausgehend von zwei Phthalonitrilmonomeren **54**, mittels thermischer Cyclisierung entstehen.¹¹⁷

Nach der ersten Entdeckung der Polyphthalonitrile durch Teddy M. Keller im Jahre 1983 sind in der Literatur bis Ende der 90er Jahre keine weiteren Verweise auf diese Duomerklasse zu finden.¹¹⁸ Polyphthalonitrile zählen aus diesem Grund zu einer nur sehr geringfügig erforschten Duomerklasse. Die überwiegende Anzahl an aktuellen Studien beschäftigt sich daher mit der Synthese sowie den Struktur-Eigenschaftsbeziehungen unterschiedlichster Monomere.¹¹⁷⁻¹¹⁹ Nur selten sind Studien zu finden, in denen der Einfluss des molekularen Aufbaus der Monomere hinsichtlich einer optimalen Prozessierbarkeit des Materials betrachtet wird, was jedoch für den kommerziellen Einsatz als Matrixharze entscheidend ist.^{120, 121}

Wie bereits erwähnt besitzen Polyphthalonitrile unvergleichbar hohe Temperaturbeständigkeiten. Gleichzeitig besitzen sie jedoch vergleichsweise hohe Viskositäten sowie Schmelztemperaturen. Sehr entscheidend für den kommerziellen Einsatz dieser Komponenten sind jedoch die enorm hohen Vernetzungstemperaturen von 400°C bis 500°C, was in bisher keinem zivilen industriellen Prozess realisiert werden kann. Nicht nur aus prozesstechnischer Sicht finden Phthalonitrilharze bis heute keine kommerzielle Anwendung,

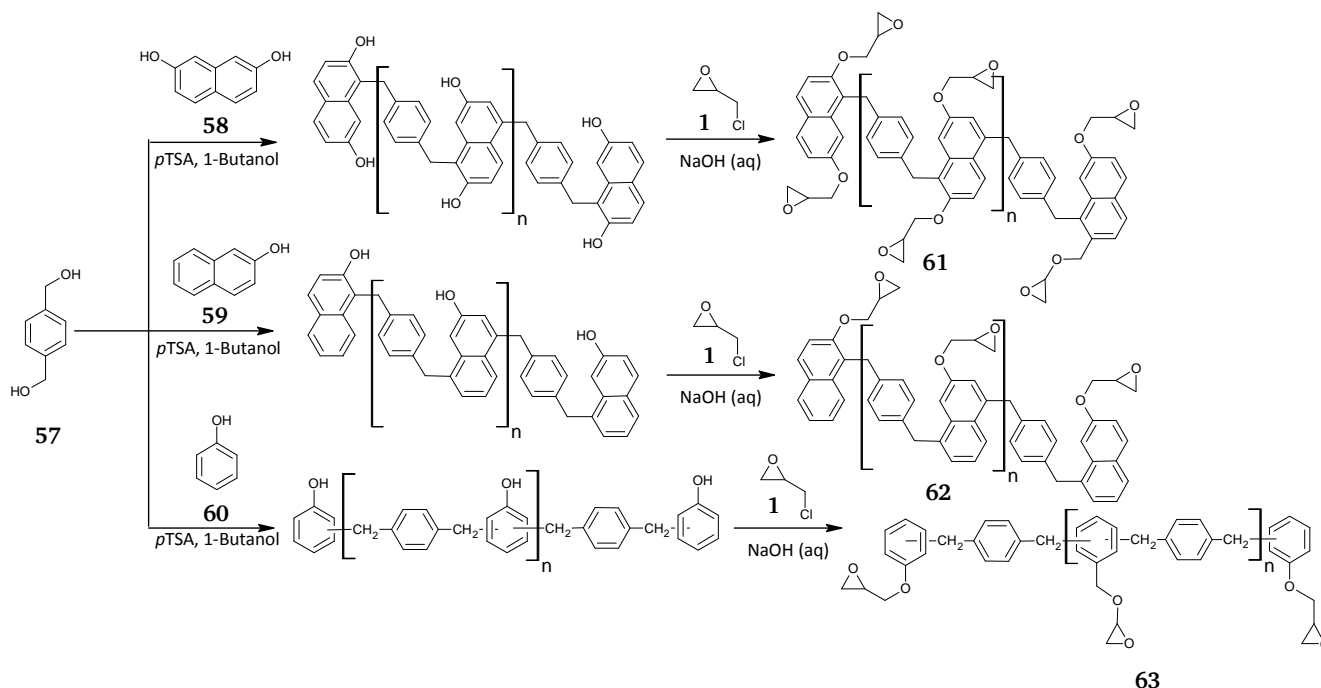
sondern auch die kommerzielle Verfügbarkeit spielt dabei eine wichtige Rolle. Lediglich die US-amerikanische Firma Maverick Corp. bietet Phthalonitrilharze als Matrixsysteme unter dem Handelsnamen *MVK-3* an. Zudem sind Prepreg-Materialien von deren Tochterfirma Renegade Materials erhältlich.⁷ Jedoch übersteigen die Preise für solche Materialien den Preis für kommerzielle erhältliche PETI-Harze bei weitem.

Die Neuartigkeit dieser Materialien, die schwierige Prozessierbarkeit, die geringe kommerzielle Verfügbarkeit sowie der unvergleichbar hohe Preis für diese bisher sehr junge Harzklasse macht die Phthalonitrilharze für die zivile Luftfahrtforschung bisher noch sehr unattraktiv und wird daher in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet.

4. Ergebnisse

4.1. Cyanatester- Epoxid Harzsysteme

Polytriazine besitzen, wie bereits in der Literatur beschrieben, äußerst hohe Sprödigkeiten, resultierend aus der hohen Vernetzungsdichte, welche gleichzeitig für die hohen Glasübergangstemperaturen verantwortlich ist.⁵⁰ Auch wurde bereits die Neigung zur Hydrolyse von Cyanatesterharzen im vernetzten Zustand beschrieben.^{79, 80} In diesem Zusammenhang ist literaturbekannt, dass Kombinationen aus Cyanatester- und Epoxidharzen zu Oxazolidinon-Strukturen führen, welche eine erhöhte hygrothermale Stabilität im Vergleich zu reinen Triazinnetzwerken aufweisen (vgl. Schema 3.10, S. 20).^{73, 75-77} Jedoch besitzt das resultierende Duomer aus einer solchen Harzkomination eine wesentlich geringere thermische Stabilität im Vergleich zu reinen Polytriazinen.¹²² Zur Verbesserung der thermisch-hydrolytischen Degradation von Polytriazinen, unter Ausbildung von Oxazolidinonstrukturen im vernetzten Zustand, bietet sich daher der Einsatz von Epoxidharzen mit einem maximal hohen T_g an, welcher in der Größenordnung des T_g 's von reinen Triazinnetzwerken liegt. In diesem Zusammenhang gelang es der Gruppe um Ho¹²³ erstmals Naphthalin-basierte Novolak-Epoxidharze (**61** und **62**) - ausgehend von *para*-Xylenglykol **57** und 2,7-Dihydroxynaphthalin **58** oder 2-Naphthol **59** und anschließender Epoxidierung - nach Schema 4.1 darzustellen. Mit gleicher Reaktionssequenz wurde auch das Epoxidharz **63** ausgehend von Phenol **60** erhalten.

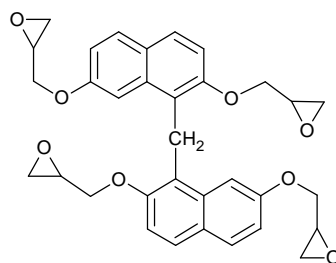


Schema 4.1: Syntheseroute von Ho et al.¹²³ der dargestellten Naphthalin-basierten Epoxidharze **61** und **62** sowie von **63**.

Das mit Hilfe von Novolak und Triphenylphosphan gehärtete Epoxidharz **61** besitzt einen äußerst niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizient, einen hohen T_g sowie T_d und eine geringe

Wasseraufnahme. Diese hohe Wärmebeständigkeit wird auf das hocharomatische starre und planare Naphthalin-Rückgrat des Duromernetzwerks zurückgeführt. Diese starre planare Struktur schränkt die Rotation des Polymerrückgrats ein und erhöht auf diese Weise die Glasübergangstemperatur des Gesamtsystems. In diesem Zusammenhang wurde zudem beobachtet, dass besonders die höher funktionalisierten Epoxidharze **61** und **62** hohe T_g 's aufweisen. Eine höhere Funktionalisierung erhöht die Netzwerkdichte des vernetzten Systems und schränkt auf diese Weise die Beweglichkeit der Polymerketten ein. Allerdings ist im Hinblick auf den Einsatz in mechanisch belasteten Bauteilen zu beachten, dass eine eingeschränkte Rotation, induziert entweder durch sterisch anspruchsvolle Polymerrückgrate oder eine hohe Vernetzungsdichte, auch immer mit einer Erhöhung der Sprödigkeit des Gesamtsystems verbunden ist.

Erst kürzlich zeigte sich, dass ein Naphthalin-basiertes und tetrafunktionales Epoxidharz, welches chemisch sehr ähnlich zu denen von Ho et al.¹²³ ist, von der Firma DIC Corp. kommerziell verfügbar ist (Abbildung 4.1).



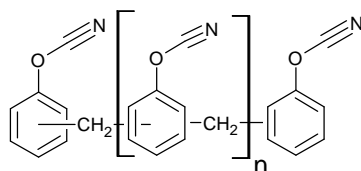
64

Abbildung 4.1: Strukturformel des Naphthalin-basierten tetrafunktionalen Epoxidharzes **64**.

1,1',5,5'-Bis-(2,7-diglycidyloxy-1-naphthyl)methylen **64** weist aufgrund seiner molekularen Struktur und seiner hohen Epoxidfunktionalität sehr hohe Glasübergangstemperaturen von bis zu 350°C auf (homopolymerisiert mit 2-Ethyl-4-methylimidazol)¹²⁴, was bisher von keinem anderen kommerziellen Epoxidharzsystem erreicht wird.

Es ist davon auszugehen, dass die thermischen Eigenschaften der gehärteten Formulierung von **64** mit einem kommerziellen Cyanatesterharz daher vergleichbar mit denen des reinen Cyanatesterharzes sein werden. Zudem werden durch diese Kombination die hygrothermalen Eigenschaften des gehärteten Duromers - im Vergleich zu reinen Polytriazinen - verbessert. Im Folgenden soll daher die Kombination aus **64** mit einem geeigneten Cyanatesterharz hinsichtlich des Einsatzes unter hohen Temperaturen für strukturelle Anwendungen untersucht werden.

Als Modellsubstanz eines Cyanatesterharzes wird im Rahmen dieser Arbeit das Phenylnovolak Cyanatesterharz **66** (Abbildung 4.2) gewählt.



66

Abbildung 4.2: Strukturformel des Phenylnovolak Cyanatesterharzes **66**.

Novolak-basierte Cyanatesterharze mit kurzen Kettenlängen, wie das in dieser Arbeit verwendete **66** besitzen vergleichsweise hohe Glasübergangstemperaturen bei gleichzeitig niedrigen Viskositäten, was einen entscheidenden Vorteil im Hinblick auf den Einsatz in LCM-Verfahren darstellt.

Aus diesem Grund schien die Wahl von **66** in Kombination mit **64** als ideal zur Darstellung einer niedrigviskosen Harzformulierung bei gleichzeitig hochtemperaturbeständigen Eigenschaften im resultierenden Duomer.

Die resultierende Harzformulierung sollte sowohl für Prepreg- als auch für LCM-Verfahren geeignet sein. Im Hinblick auf den Einsatz als Injektionsharz in LCM-Verfahren ist daher die Löslichkeit des festen Epoxidharzes im Cyanatesterharz eine wichtige Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieses Systems. Phasenseparierte Partikel in heterogenen Systemen werden im Laufe der Infiltration durch die Fasern filtriert und beeinträchtigen die Matrixqualität des Verbundwerkstoffes dramatisch. Um eine hinreichende Löslichkeit der Komponenten ineinander zu gewährleisten, wurden zunächst dynamische Löslichkeitsuntersuchungen von **64** in **66** durchgeführt, welche in Abbildung 4.3 dargestellt sind.

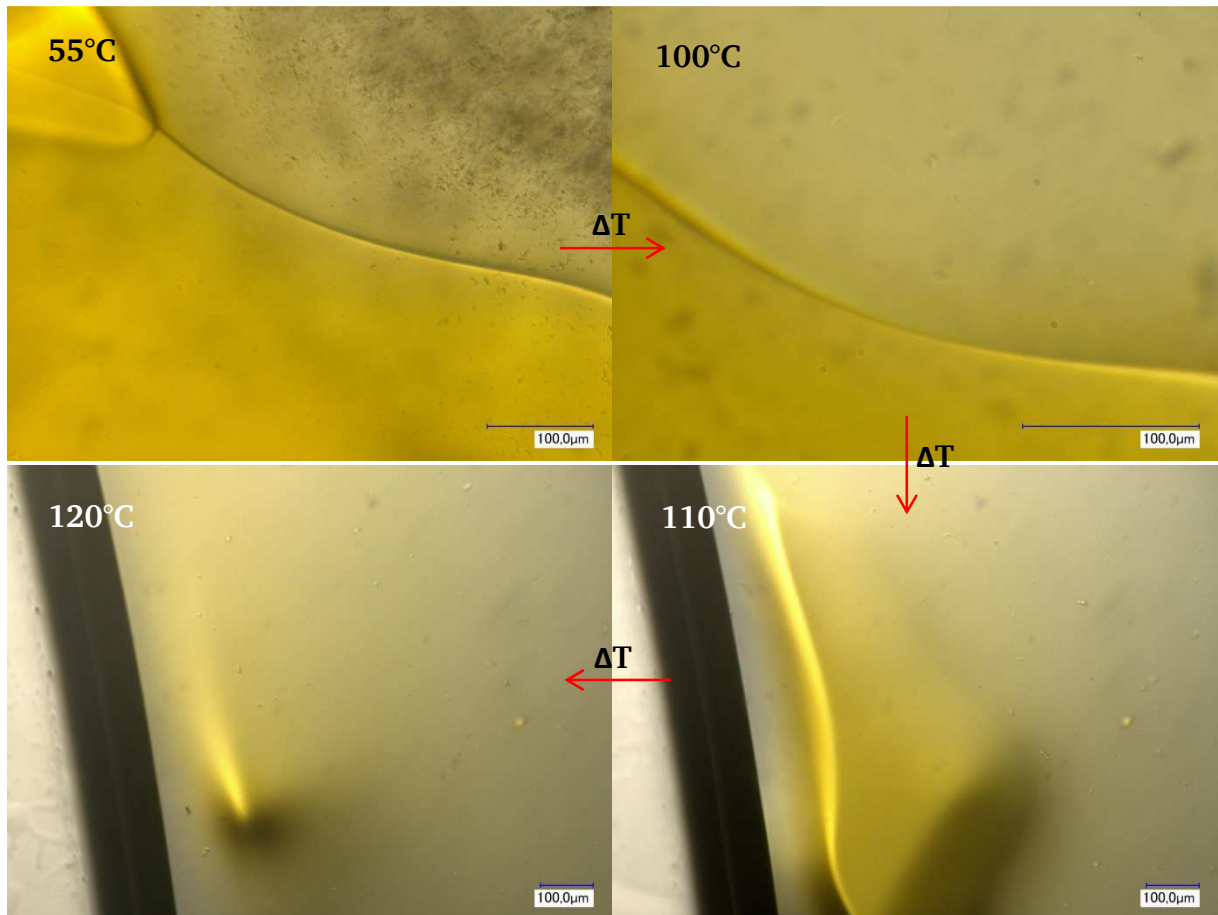


Abbildung 4.3: Dynamische Löslichkeitsuntersuchungen mit dem Phenylnovolak Cyanatesterharz **66** (helle Phase) und dem Naphthalin-basierten tetrafunktionalen Epoxidharz **64** (braune Phase) unter dem Lichtmikroskop mit einer Heizrate von 1 K/min.

Eine optische Löslichkeit von **64** in **66** besteht ab einer Temperatur von circa 110°C, was die Grundvoraussetzung für LCM-Systeme erfüllt.

Im Hinblick auf den Einfluss des Epoxidharzes **64** auf die thermischen Eigenschaften der Gesamtformulierung sind diese in Abhängigkeit des Anteils von **64** an 240°C getemperten Materialien untersucht worden (Abbildung 4.4).

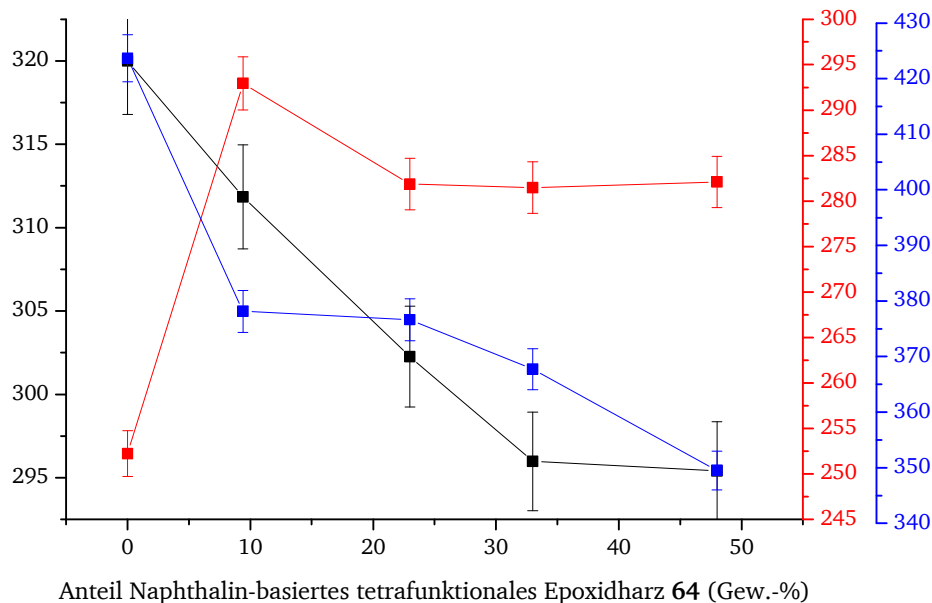


Abbildung 4.4: Graphische Darstellung der Abhängigkeit von T_g (schwarz), T_{onset} (rot) sowie T_d (blau) der bei 240°C getemperten Duromere vom Gewichtsanteil von **64** in einer Formulierung, bestehend aus **66** und **64**.

Abbildung 4.4 zeigt, dass die thermischen Eigenschaften, wie T_g , T_{onset} und T_d der Materialkombinationen mit steigendem Gewichtsanteil an Epoxidharz **64** abnehmen. Dies liegt vor allem daran, dass mit steigendem Anteil an **64** der Anteil an Oxazolidinonringen im Duromer steigt und simultan der Anteil an Triazingruppen sinkt. Ein gemischtes Netzwerk mit Triazin- und Oxazolidinonringen hat eine geringere Dichte als ein reines Triazinnetzwerk, was eine Abnahme der T_g zur Folge hat. Bei sehr hohen Gewichtsanteilen von **64** nähern sich die thermischen Eigenschaften jedoch einem konstanten Wert von circa 295°C der T_g sowie von circa 282°C der T_{onset} an. Diese hohe thermische Stabilität des Gesamtsystems wird auf das Naphthalin-Rückgrat von **64** sowie das aromatische Novolak-Rückgrat von **66** zurückgeführt. In Kombination mit den vorhandenen Triazingruppen, welche ausgehend von **66** im Duromernetzwerk vorliegen, resultiert eine bisher nicht in der Literatur beschriebene hohe thermische Stabilität von Cyanatester-Epoxid-Duromeren. Ein Anteil von mehr als 50 Gew.-% **64** kann aufgrund der sehr hohen Viskosität von **64** nicht realisiert werden.

Auch in dem Fall der thermischen Degradationstemperatur kann die Abnahme von T_d auf den steigenden Anteil an Oxazolidinonfunktionen und die Abnahme an Triazingruppen im Duromer zurückgeführt werden. Verglichen mit Triazin, weisen Oxazolidinone wesentlich niedrigere Temperaturresistenzen gegenüber thermooxidativer Umgebung auf.^{69, 70} Nichtsdestotrotz besitzen die dargestellten Materialien, bestehend aus dem Phenylnovolak Cyanatesterharz **66** und dem Naphthalin-basierten Epoxidharz **64**, Degradationstemperaturen von bis zu 380°C. Auf der Grundlage der Ergebnisse in Abbildung 4.4 sowie der Viskositäten der Harzformulierung, wurde ein optimaler Gewichtsanteil von **64** zu 50 Gew.-% gewählt, was in allen folgenden Versuchen verwendet wird.

Den nächsten Schritt stellt die Untersuchung des Vernetzungsverhaltens des ausgewählten Cyanatester- Epoxidharz Systems und damit zusammenhängend die Auswahl an geeigneten Härtern dar.

4.1.1. Untersuchung des Vernetzungsverhaltens von Cyanatester-Epoxidharzsystemen und Auswahl der Härter

Generell können Cyanatester- Epoxidharzsysteme ohne weiteren Zusatz von Härtern vernetzt werden.^{50, 69} Abbildung 4.5 zeigt das DSC-Spektrum der Formulierung von **64** und **66** ohne den Zusatz entsprechender Härter.

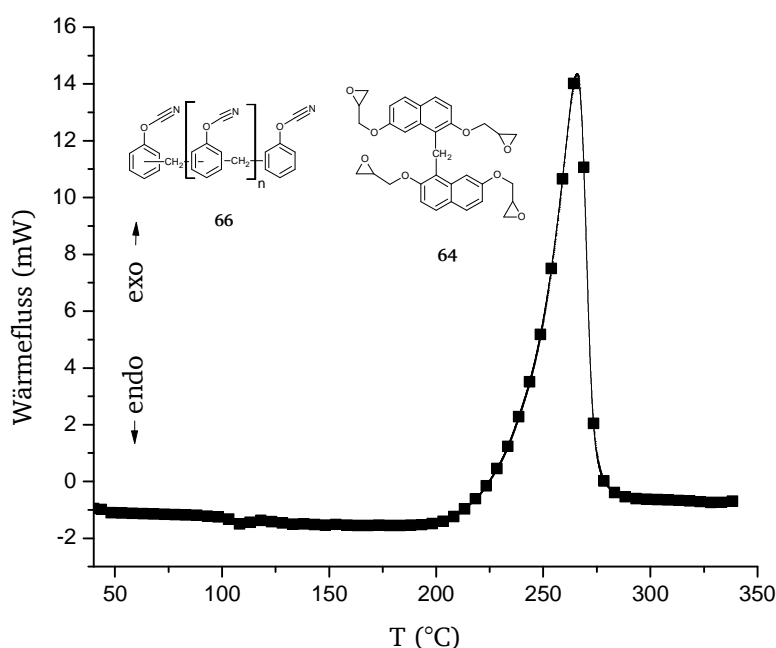


Abbildung 4.5: DSC-Spektrum einer Mischung aus Cyanatesterharz **66** und Epoxidharz **64** (1/0,3 (w/w)). Heizrate: 5 K/min; Spülgas: N₂.

Abbildung 4.5 zeigt, dass die nukleophile Addition von Cyanatesterfunktionen an Oxirangruppen des Epoxidharzes und anschließender Isomerisierung gemäß Schema 3.10 (S. 20) zwischen **64** und **66** bei einer Temperatur von $T_{\Delta H, \text{onset}} = 198^{\circ}\text{C}$ beginnt. Eine maximale Reaktionsenthalpie ist bei einer Temperatur $T_{\Delta H, \text{max}} = 266^{\circ}\text{C}$ zu erkennen. Härtungstemperaturen von mehr als 180°C scheinen jedoch in kommerziellen Verarbeitungsverfahren der zivilen Luftfahrtbranche nicht sinnvoll, weshalb diese weiter herabgesetzt werden müssen. Um eine niedrigere Härtungstemperatur zu erreichen, ist es notwendig geeignete Katalysatoren zuzusetzen. Klassisch werden Cyanatesterharze mit Hilfe von Übergangsmetallkatalysatoren und geeigneten Co-Katalysatoren vernetzt, was bereits ausführlich im theoretischen Teil dieser Arbeit diskutiert wurde (siehe Kapitel 3.3). Jedoch sollte wegen der toxikologischen Aspekte von solchen Härterkombinationen abgesehen

werden. Als Alternative bieten sich multifunktionale Amine an. Aufgrund der hohen Nukleophilie des freien Elektronenpaars des Stickstoffs sind diese in der Lage, an Cyanatestern gemäß Schema 3.8 (S. 16) nukleophil zu addieren und unter Bildung von Isoharnstoff **18** die Triazinbildung zu katalysieren. Im Hinblick auf die Labilität von Polytriazinen gegenüber Hydrolyse ist in diesem Zusammenhang auch zu erwähnen, dass Isoharnstoffe bereits erfolgreich in Polyestern sowie Polyesterurethanen als Stabilisator gegenüber Hydrolyse eingesetzt wurden.^{125, 126} Die additive Vernetzung einer Mischung von **64** und **66** unter Aminkatalyse sei zunächst exemplarisch am Beispiel von 3,5-Diethyltoluol-2,4-diamin **67** (vgl. Abbildung 4.9) erläutert (Abbildung 4.6).

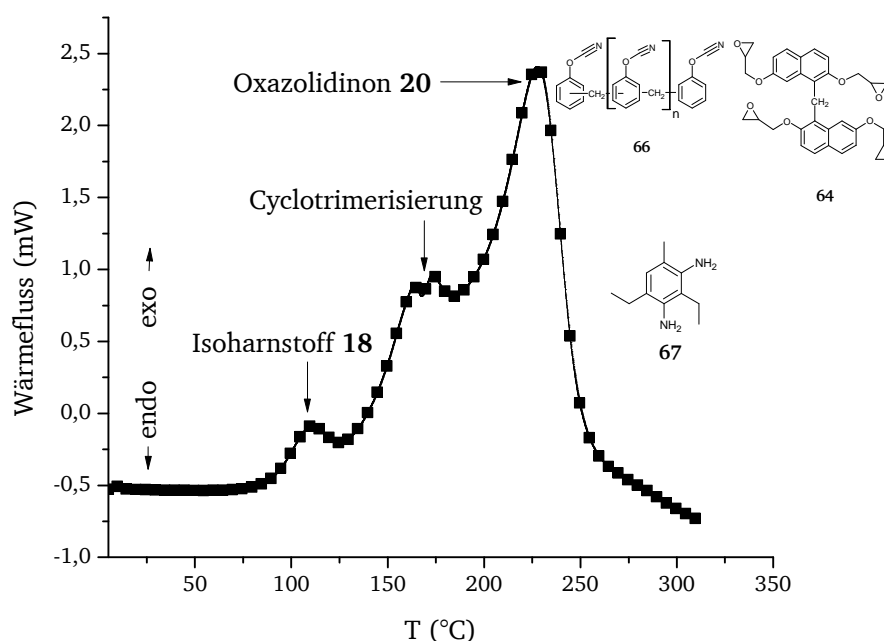


Abbildung 4.6: DSC-Spektrum einer Harzformulierung bestehend aus Phenylnovolak Cyanateterharz **66** und Naphthalin-basiertem tetrafunktionalem Epoxidharz **64** (1/0,3 (w/w)) sowie 1 Gew.-% 3,5-Diethyltoluol 2,4-diamin **67**.

Die Vernetzung des Harzsystems verläuft in drei Stufen. Gemäß Schema 3.8 (S. 17) und Schema 3.10 (S. 20) sowie der Charakterisierung der gehärteten und nachgehärteten Harzformulierung mittels FT-IR (Abbildung 4.7) ist das erste Signal mit maximaler Enthalpie bei einer Temperatur von 110°C der Bildung von Isoharnstoff **18** zuzuordnen.

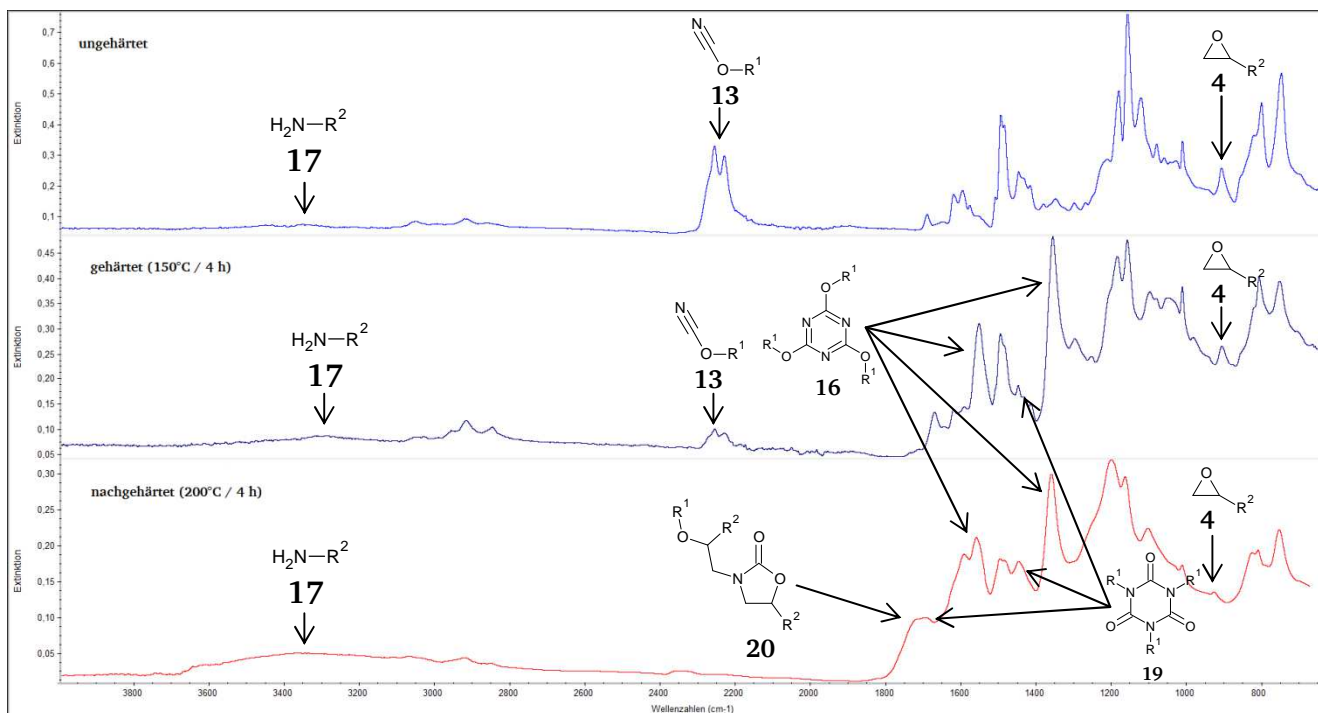


Abbildung 4.7: FT-IR Spektren einer Duromerformulierung, bestehend aus **66** und **64** (1/0,3 (w/w)) sowie 1 Gew.-% 3,5-Diethyltoluol 2,4 diamin **67**. Oben (blau): ungehärtete Harzformulierung. Mitte (lila): gehärtet bei 150°C für 4 h. Unten (rot): nachgehärtet bei 200°C für 4 h.

Anschließend wird die Cyclotrimerisierung von Cyanatestergruppen mit maximaler Enthalpie bei $T_{\Delta H, \max} = 165^\circ\text{C}$ beobachtet (Abbildung 4.6). Vergleicht man in diesem Zusammenhang das zugehörige FT-IR Spektrum (Abbildung 4.7), so ist festzustellen, dass nach der Vernetzung bei 150°C das Cyanatestersignal ($\sim 2260\text{ cm}^{-1}$) stark abnimmt. Gleichzeitig nehmen die charakteristischen Polytriazinsignale bei $\sim 1560\text{ cm}^{-1}$ (N-C=N Deformationsschwingung) sowie 1365 cm^{-1} (N-C-N Deformationsschwingung) zu. Die Intensität des Oxiransignals von **64** bei $\sim 910\text{ cm}^{-1}$ wird als weitestgehend konstant angesehen. Nach dem Tempern bei 200°C nimmt die Intensität der Triazinsignale im FT-IR Spektrum ab. Gleichzeitig ist ein neues Signal bei $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten, was der Carbonylgruppe des Oxazolidinons zugeordnet wird. Gleichzeitig nimmt das Signal von Oxiran **4** ($\sim 910\text{ cm}^{-1}$) ab. Auch die Signale der Carbonylfunktion von Isocyanurat **19** (1690 cm^{-1} , $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$) sind nach dem Tempern wesentlich deutlicher zu erkennen. Die thermodynamisch stabilere Spezies Isocyanurat **19** bildet sich durch Isomerisierung von Triazin **16** bei erhöhten Temperaturen, woraus in Kombination mit Oxiran **4** das Oxazolidinon **20** entsteht (Schema 3.10). In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass im DSC-Spektrum (Abbildung 4.6) die Bildung von **20** bei $T_{\Delta H, \max} = 228^\circ\text{C}$ beobachtet wird.

Des Weiteren ist die zweistufige Vernetzung von Cyanatester- mit Epoxidharzen nach Schema 3.10 (S. 20) mit Hilfe von DMTA-Messungen in Abbildung 4.8 veranschaulicht.

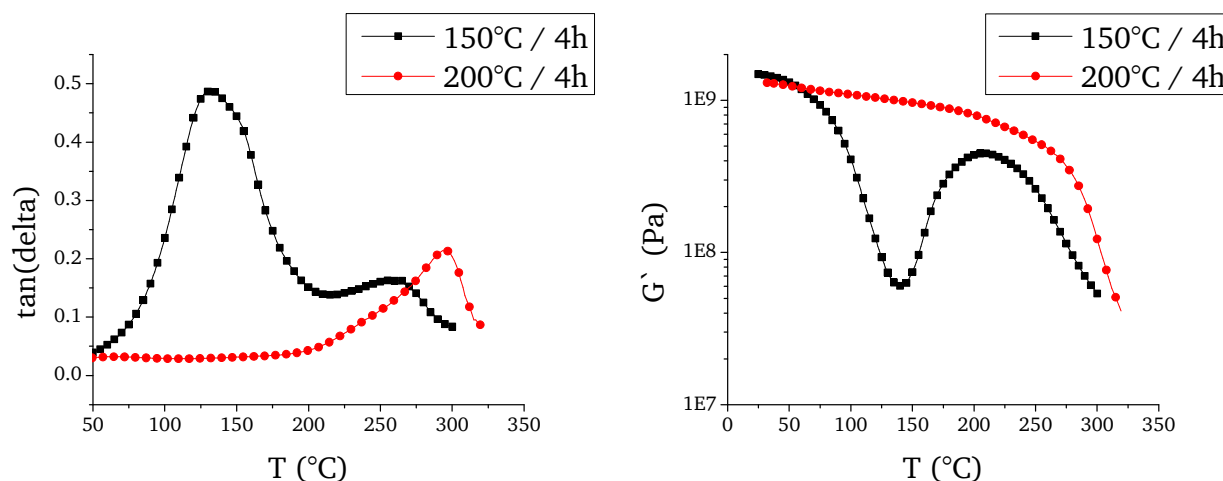


Abbildung 4.8: DMTA-Spektrum einer bei 150°C gehärteten (schwarz) und bei 200°C getemperten (rot) Harzformulierung, bestehend aus Phenylnovolak Cyanatesterharz **66** und Naphthalin-basiertem tetrafunktionalem Epoxidharz **64** (1/0,3 (w/w)) sowie 1 Gew.-% 3,5-Diethyltoluol-2,4-diamin **67**. Links: $\tan(\delta)$ -Kurve. Rechts: Speichermodul G' . Heizrate: 3 K/min; Deformation: 0,05 %.

Nach der Vernetzung bei 150°C (schwarzer Graph) sind im DMTA-Spektrum des Materials zwei Glasübergangstemperaturen zu beobachten. Das erste Maximum bei $\sim 120^\circ\text{C}$ wird auf den Erweichungsbereich von nicht vernetztem **64** zurückgeführt. Das zweite Maximum bei $\sim 255^\circ\text{C}$ ist auf die T_g des Triazinnetzwerks zurückzuführen. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass aufgrund dieser für Triazinnetzwerke sehr niedrigen T_g auf eine nicht vollständige Umsetzung der Cyanatestergruppen geschlossen wird. Dies ist auch anhand der FT-IR Untersuchungen festzustellen, in denen nach dem Härten bei 150°C noch immer schwache Signale von Cyanatesterfunktionen beobachtet wurden (vgl. Abbildung 4.7, Mitte). Nach dem Tempern bei 200°C (roter Graph) weist das Material eine T_g auf, die weitaus höher liegt als die T_g nach dem Härten bei 150°C, was auf die Ausbildung eines homogenen Netzwerks, bestehend aus Triazin **16** und Oxazolidinon **20**, hinweist.

Neben 3,5-Diethyltoluol-2,4-diamin **67** wurde in Kombination mit dem Harzsystem, bestehend aus **66** und **64**, die Verwendung von weiteren difunktionalen Aminen untersucht. Die untersuchten Diamine sind in Abbildung 4.9 dargestellt.

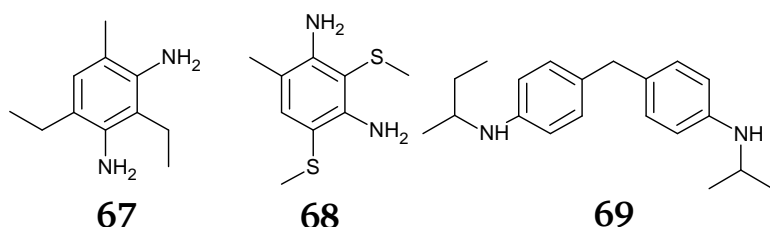


Abbildung 4.9: Eingesetzte Diamine zur Vernetzung des Duromersystems, bestehend aus **64** und **66**: 3,5-Diethyltoluol-2,4-diamin **67**, 6-Methyl-2,4-bis(methylthio)phenyl-1,3-diamin **68**, 4,4'-Methylenbis(N-sec-butylanilin) **69**.

Die Glasübergangstemperaturen der Duomere, synthetisiert aus der Harzformulierung **64** / **66**, mit den unterschiedlichen Diaminen sind in Abbildung 4.10 dargestellt.

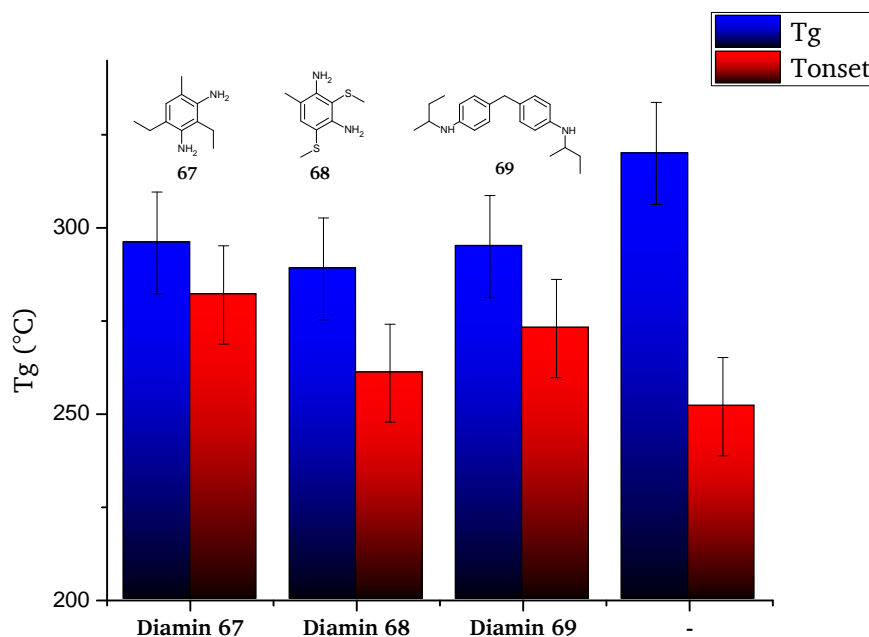


Abbildung 4.10: Glasübergangstemperaturen der Materialien, bestehend aus **64** und **66** (1/3 (w/w)) mit den verschiedenen Diaminen **67**, **68** und **69** sowie ohne zugesetzten Härter. In allen Duomeren wurde ein Gewichtsanteil von 1 Gew.-% Härter bezogen auf die Gesamtmasse an **64** und **66** verwendet.

Abbildung 4.10 zeigt, dass die Glasübergangstemperaturen der gehärteten Materialien, bestehend aus dem Epoxidharz **64** und dem Cyanatesterharz **66**, in Kombination mit den drei verschiedenen Diaminen **67**, **68** und **69** ähnlich sind. Dabei ist jedoch festzuhalten, dass der Verlust der T_g und der T_{onset}, hervorgerufen durch die Ausbildung von Isoharnstofffunktionen **18**, marginal ist.

Im Hinblick auf den Einsatz der Harzformulierung in LCM-Verfahren ist in diesem Zusammenhang jedoch zu erwähnen, dass eine möglichst lange Prozesszeit vor der Gelierung des Gesamtsystems bei Injektionstemperatur gegeben sein muss. Vergleicht man die Vernetzungstemperatur (siehe Abbildung 4.6) der **64** / **66** / Diamin Systeme mit den Löslichkeitstemperaturen von **64** in **66** (vgl. Abbildung 4.3), so fällt auf, dass die Vernetzung bereits vor dem Lösen der Komponenten bei 120°C beginnt. Nicht nur, dass eine besonders hohe Viskosität der Formulierung bei Temperaturen von <120°C vorliegt, sondern auch die Inhomogenität der Formulierung unterhalb der Vernetzungstemperatur macht den Einsatz eines solchen Harzsystems für LCM-Verfahren unmöglich.

Eine Alternative zu aminischen Härtern stellen phenolische Härter dar. Aufgrund der wesentlich geringeren Nukleophilie der OH-Funktion im Vergleich zu Aminhärtern findet die

Vernetzung des Gesamtsystems bei höheren Temperaturen statt. Um einen zusätzlichen Flammenschutz des Gesamtsystems zu gewährleisten, können besonders phosphororganische phenolische Komponenten als Härter herangezogen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden das polykondensierte DOPO-Salicylaldehyd-Addukt **70**, welches von der Firma DIC unter dem Handelsnamen *HFC-X* erhältlich ist sowie der hydroxyterminierte oligomere Phosphonsäureester **71** verwendet, welcher von der Firma ICL unter dem Handelsnamen *Fyrol PMP* erhältlich ist. Die molekularen Strukturen von **70** und **71** sind in Abbildung 4.11 dargestellt.

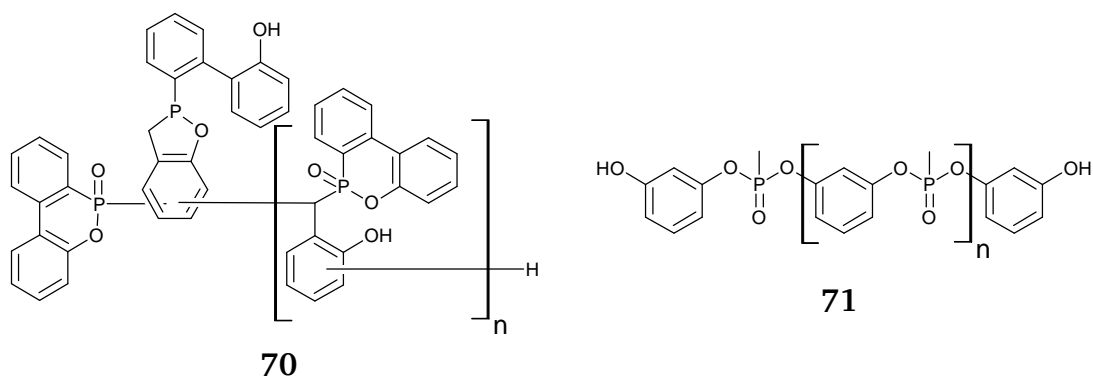


Abbildung 4.11: Molekulare Darstellung der verwendeten phosphororganischen und phenolischen Härter **70** und **71**.

Das Vernetzungsverhalten, gemessen mit DSC, der Harzformulierung bestehend aus **64** und **66** sowie den phenolischen Härtern **70** und **71** ist exemplarisch in Abbildung 4.12 dargestellt.

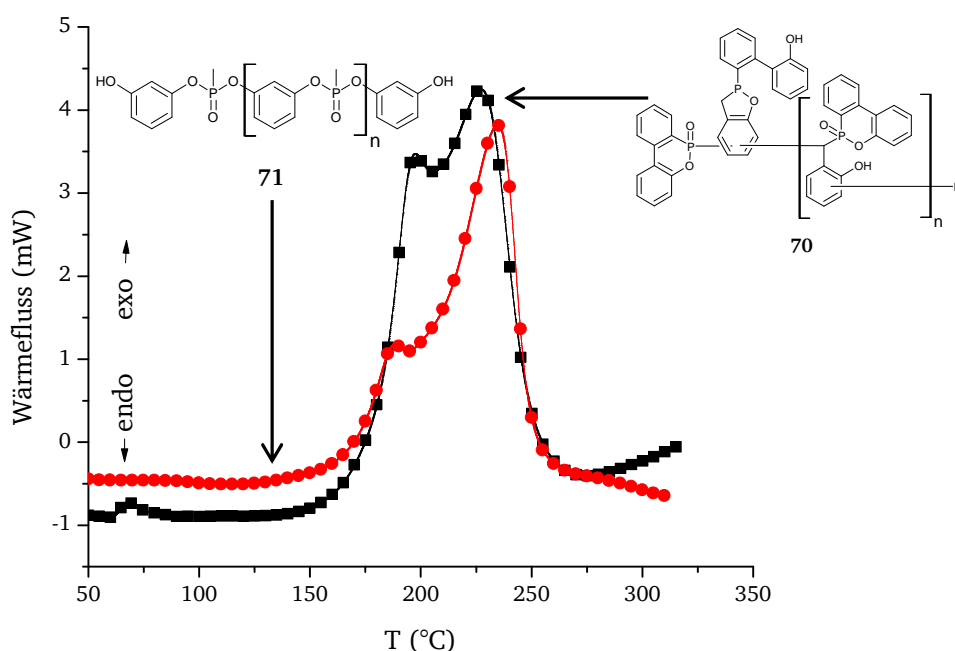


Abbildung 4.12: DSC-Spektrum der Vernetzung von **64** und **66** (1/3 (w/w)) in Kombination mit den phenolischen Härtern **70** (schwarz) und **71** (rot). Heizrate: 5 K/min; Spülgas: N₂.

Vergleicht man die Graphen, dargestellt in Abbildung 4.12, mit den postulierten Reaktionsmechanismen in Schema 3.7 (S. 16) sowie Schema 3.10 (S. 20), so können die Signale den einzelnen Reaktionsschritten der Reaktanden zugeordnet werden. Der erste Reaktionsschritt beginnt bei $T_{\Delta H, \text{onset}} = 130^\circ\text{C}$, was der nukleophilen Additionsreaktion der phenolischen Gruppen der Härter **70** und **71** an die Cyanatestergruppen von **66** unter Bildung von Iminocarbonat **15** zugeordnet wird. **15** katalysiert im folgenden Reaktionsschritt die Cyclotrimerisierung zu Triazin **16**, was dem Signal mit $T_{\Delta H, \text{max}} = 188^\circ\text{C}$ zugeordnet wird. Anschließend bildet sich Oxazolidinon **20** gemäß Schema 3.10 (S. 20) bei $T_{\Delta H, \text{max}} = 235^\circ\text{C}$. Verglichen mit aminischen Härtern findet die Bildung von Iminocarbonat **15** aufgrund der geringeren Nukleophilie der Hydroxygruppe bei wesentlich höheren Temperaturen statt. Die aus dieser Reaktion resultierende Cyclotrimerisierung wird dementsprechend zu höheren Temperaturen verschoben. Im Gegensatz zu Amin-gehärteten Systemen kann daher die Harzformulierung bei Temperaturen von mehr als 120°C verarbeitet werden. Unter Einbeziehung der Löslichkeit von **64** in **66** (vgl. Abbildung 4.3) wird daraus geschlossen, dass die Formulierungen, bestehend aus **64**, **66** sowie den phenolischen Härtern **70** und **71** in LCM-Verfahren eingesetzt werden können.

Nach der Vernetzung des Gesamtsystems sind die Glasübergangstemperaturen der resultierenden Duromere mit Hilfe von DMTA-Untersuchungen bestimmt worden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.13 zusammenfassend dargestellt.

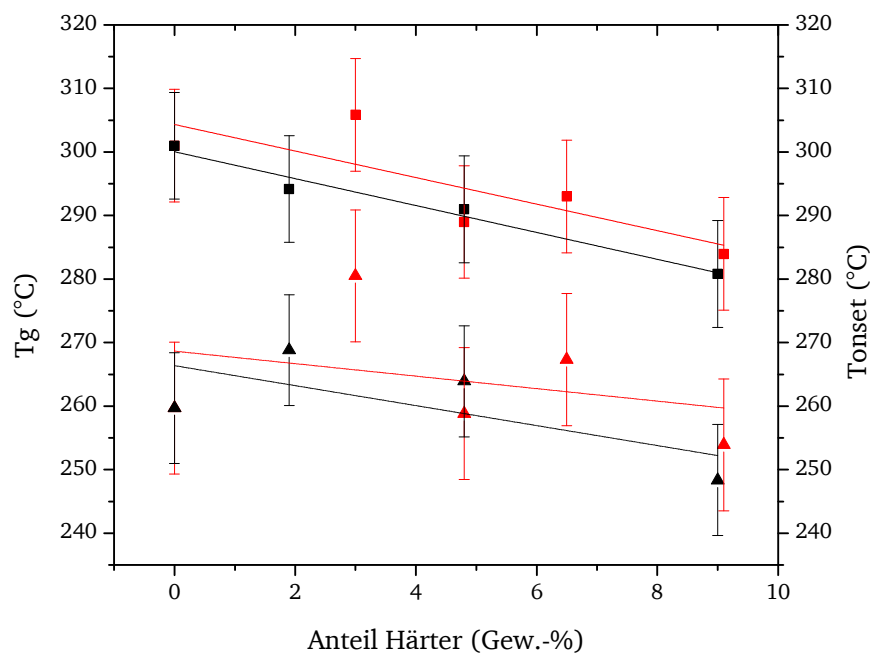


Abbildung 4.13: Graphische Zusammenfassung der Abhängigkeit von T_g (Vierecke, durchgehende Trendlinie) und T_{onset} (Dreiecke, gestrichelte Trendlinie) vom Gewichtsanteil der phenolischen Härter 70 (schwarz) und 71 (rot) der Duromere aus dem Phenylnovolak Cyanatesterharz 66 und dem Naphthalin-basierten tetrafunktionalen Epoxidharz 64 (Gewichtsverhältnis = 3/1 (w/w)).

Anhand der Trendlinien in Abbildung 4.13 ist zu erkennen, dass der T_g sowie der T_{onset} der Cyanatester- Epoxid-Duromere mit steigendem Anteil an phenolischen Härtern abnimmt. Dies wird auf den zunehmenden Anteil an Iminocarbonatfunktionen 15 (vgl. Schema 3.7, S. 16) zurückgeführt. Mit zunehmendem Anteil an Iminocarbonat 15 nimmt der Anteil an Triazin 16 im Gesamtsystem ab, was wiederum zu einer geringeren thermischen Stabilität führt. Die Härter 70 und 71 in Kombination mit der Formulierung aus den Harzen 64 und 66 weisen im Duromer ähnliche T_g 's auf. Zudem sind beide gut in das Harzsystem einzuarbeiten, was bedeutet, dass mit beiden Härtern eine Harzformulierung resultiert, welche homogen ist und eine niedrige Viskosität im Bereich der Infiltrationstemperatur aufweist. Allerdings wird nur mit Hilfe des DOPO-Salicylaldehyd-Addukts 70 eine wesentlich verbesserte Brandbeständigkeit des Duromers erreicht. Die Ergebnisse der UL-94 Tests an den dargestellten Materialien mit Hilfe aller verwendeten Härter ist in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Ergebnisse der UL-94 Tests gemäß FAR 25.853¹²⁷ der Duromere aus **66** und **64**.

Härter	Anteil Härter in Gesamtformulierung / Gew.-%	UL-94 Bewertung ^a
-	0	V-1 ^b
67	1	Brennt ^c
68	1	Brennt
69	1	Brennt
70	2	Brennt
70	5	Brennt
70	9	V-0 ^d
71	3	Brennt
71	5	Brennt
71	6,5	Brennt
71	9	V-1

Aufgrund der sehr guten Ergebnisse in den UL-94 Tests (Tabelle 4.1), der guten Verarbeitungseigenschaften in Kombination mit der Harzformulierung aus **64** und **66** sowie der optimalen Polymerisationstemperatur wurden für alle weiteren Untersuchungen des Cyanatester- Epoxidharzsystems das DOPO-Salicylaldehyd-Addukt **70** als Härter zu einem Gewichtsanteil von 9 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmasse von **66** und **64**) verwendet. In den folgenden Versuchen wird folglich die Formulierung, bestehend aus 70 Gew.-% **66**, 21 Gew.-% **64** sowie 9 Gew.-% **70** eingesetzt.

4.1.2. Degradationscharakteristika von Cyanatester- Epoxidharzsystemen

Im Hinblick auf den Einsatz der Materialien unter hohen Temperaturen über einen längeren Zeitraum, ist es nötig, die thermooxidative sowie die hydrolytisch degradativen Eigenschaften des Duromers, hergestellt aus den Komponenten **66**, **64** sowie **70**, zu charakterisieren.

Zur Bestimmung der thermooxidativen Eigenschaften sind zunächst thermogravimetrische Untersuchungen unter dynamischen Temperaturverläufen durchgeführt worden. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Abbildung 4.14 dargestellt.

^a Alle Testergebnisse beziehen sich auf eine Beflammzeit von 60 s.

^b Selbstständiges Verlöschen einer vertikal eingespannten Probe innerhalb von 30 s.

^c Vertikal eingespannte Probe brennt selbstständig länger als 30 s.

^d Selbstständiges Verlöschen einer vertikal eingespannten Probe innerhalb von 10 s.

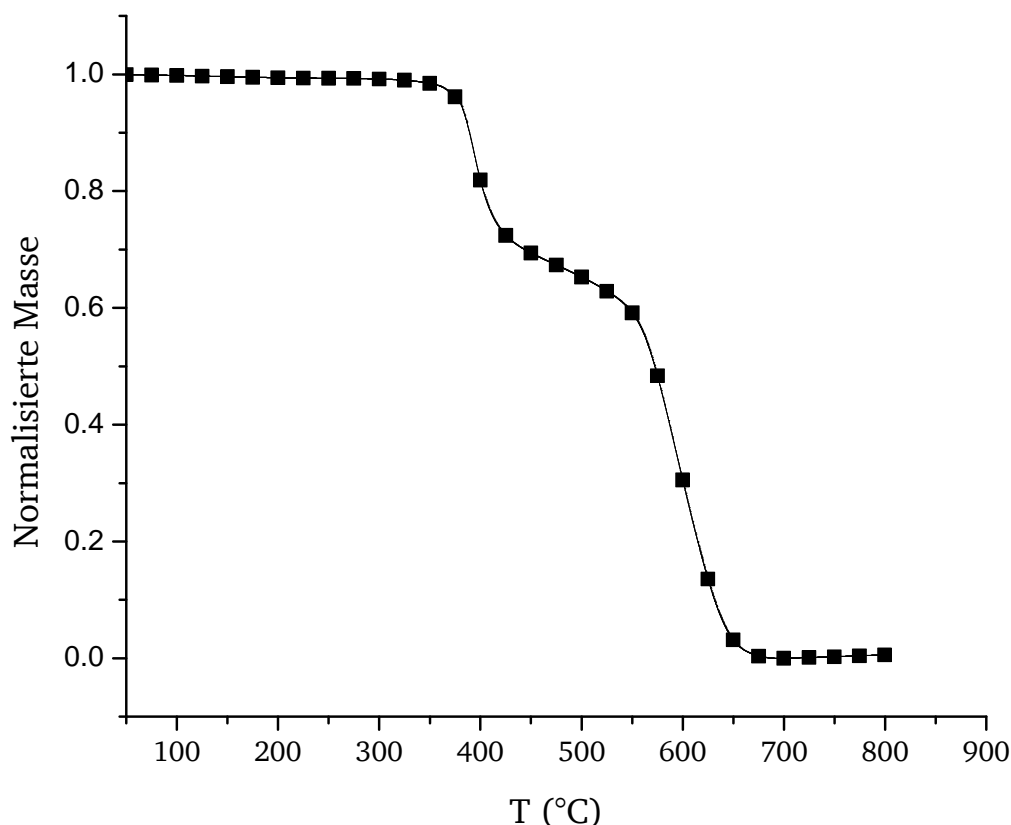
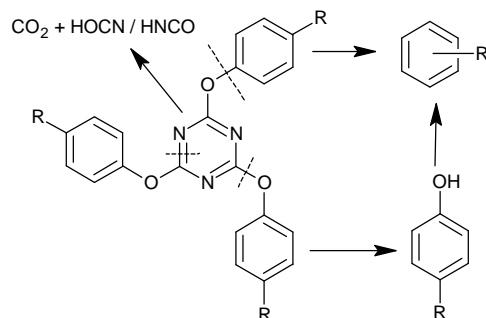


Abbildung 4.14: Ergebnis der TGA-Experimente des Duromers, bestehend aus **66**, **64** und **70** (70 Gew.-% / 21 Gew.-% / 9 Gew.-%). Heizrate: 10 K/min, Spülgas: Luft.

In Abbildung 4.14 ist zu erkennen, dass die Zersetzung der gehärteten Cyanatester-Epoxidharzformulierung eine erste Degradation bei $T_{d,onset1} = 375^{\circ}\text{C}$ aufweist. Da Oxazolidinone nachweislich thermisch instabiler als Triazine sind¹²⁸, muss dieser erste Masseverlust der Zersetzung den Oxazolidinongruppen zugeordnet werden. Des Weiteren wird eine zweite Zersetzung $T_{d,onset2}$ bei einer Temperatur von circa 560°C beobachtet, was folglich auf die Degradation der thermisch wesentlich stabileren Triazine zurückgeführt wird.¹²⁹

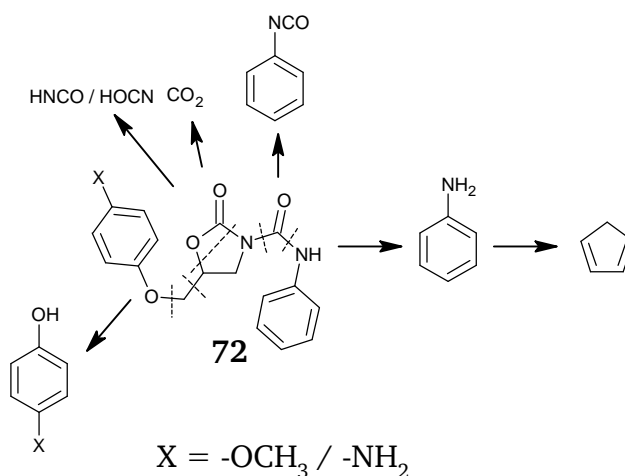
In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass die Degradation von unmodifizierten Triazinnetzwerken und deren Modellsubstanzen gemäß der Literatur^{50, 129, 130} immer über einen dreistufigen Mechanismus verläuft, der sich zusammensetzt aus 1.) zufälliger Spaltung und Verknüpfung des Polymerrückgrats im Temperaturbereich von 400°C – 450°C ohne signifikanten Masseverlust, 2.) Zersetzung der Triazine zwischen 450°C und 500°C unter Freisetzung von niedermolekularen flüchtigen Degradationsprodukten und Bildung eines primären festen Rückstandes sowie 3.) Zersetzung des primären Restes zwischen 500°C und 750°C unter Eliminierung von Alkenen und Wasserstoff, wobei ein sekundärer kohlenstoffhaltiger sowie sauerstoff- und stickstoffhaltiger Rückstand verbleibt (vgl. Schema 4.2).



Schema 4.2: Darstellung der Hauptpyrolyseprodukte von aromatischen Polytriazinen.

Des Weiteren wurde in der Literatur gezeigt, dass große und sperrige Seitenketten wesentlich höhere Degradationstemperaturen generieren, was auf die Unterdrückung der Hydrolyse der Esterbindungen zurückzuführen ist.^{50, 129-131} Der in dieser Arbeit verwendete Phenylnovolak Cyanatester **66** besitzt sehr große Seitenketten, was eine besonders hohe Temperaturstabilität bewirkt.

Die Zersetzung von molekularen Oxazolidinon-Modellsubstanzen, ähnlich der Form **72**, welche ausgehend von Triazin **16** sowie Oxiran **4** gebildet werden, verläuft gemäß der Literatur^{132, 133} nach Schema 4.3.



Schema 4.3: Darstellung der Hauptpyrolyseprodukte von Oxazolidinon.¹³²

Shimasaki et al.¹³² stellten in diesem Zusammenhang mit Hilfe von TGA-Experimenten sowie Massenspektrometrie fest, dass die thermische Degradation von 5-Phenoxymethyl-3-phenylcarbamoyl-2-oxazolidinon **72** unter Luft- sowie unter Stickstoffatmosphäre gleich verläuft. Die Hauptdegradationsprodukte sind demnach Kohlenstoffdioxid, Cyansäure, welche in der Hitze zu ihrem Tautomer Isocyansäure tautomerisiert, aromatische Isocyanate, aromatische Amine sowie Phenole.

Um eine Vorstellung über den Mechanismus der thermischen Degradation des in dieser Arbeit hergestellten Duromers aus Cyanatesterharz **66**, Epoxidharz **64** sowie DOPO-Salicylaldehyd-

Addukt **70** zu bekommen, wurden die in der Gasphase vorhandenen Degradationsprodukte mittels FT-IR gekoppelter TGA untersucht. Die zugehörigen Spektren sind in Abbildung 4.15 dargestellt.

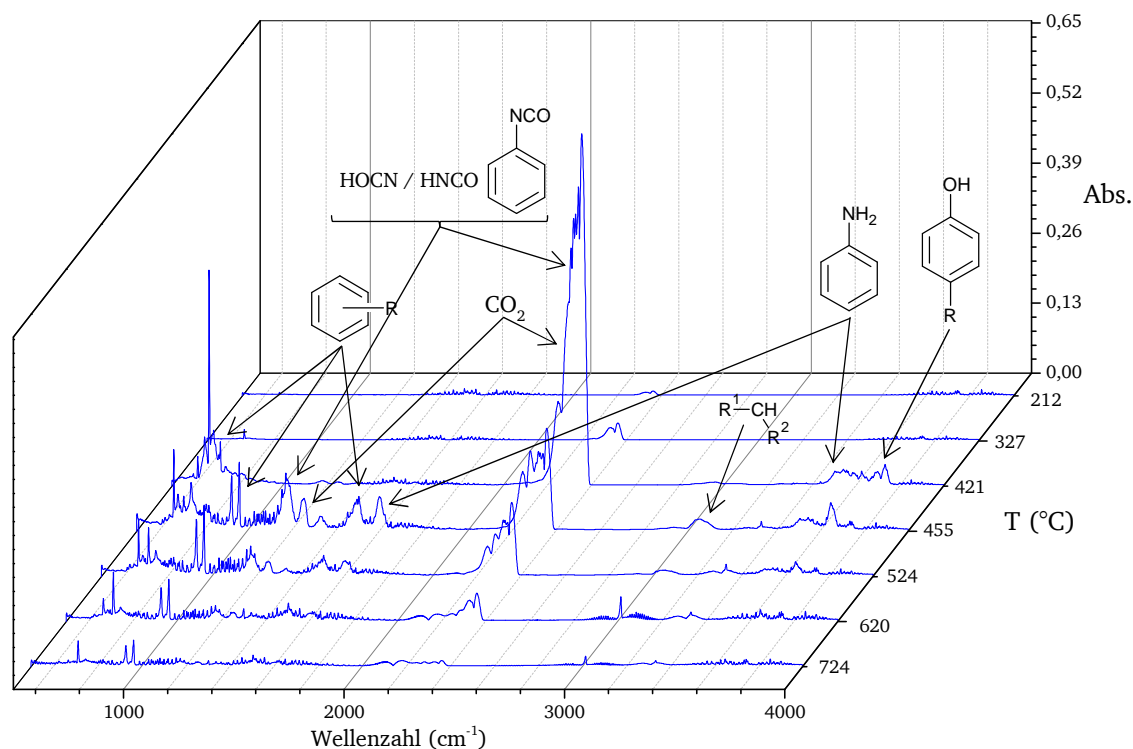


Abbildung 4.15: FT-IR-Spektren der Gasphase, entnommen aus der TGA-Messung mit einer Heizrate von 10 K/min unter N_2 -Atmosphäre des Duromers, bestehend aus Phenylnovolak Cyanatesterharz **66** / Naphthalin-basiertem tetrafunktionalen Epoxidharz **64** / DOPO-Salicylaldehyd-Addukt **70** (72 Gew.-% / 22 Gew.-% / 7 Gew.-%).

In Abbildung 4.15 ist zu erkennen, dass erste Degradationsprodukte ab einer Temperatur von circa 400°C beobachtet werden. Die detektierten Doublets bei einer Wellenzahl von 2290 cm^{-1} und 2250 cm^{-1} werden der $-NCO$ -Gruppe in Form von Cyansäure / Isocyanäure zugeordnet, welches aus der Degradation von Oxazolidinon als auch Triazin hervorgeht (vgl. Schema 4.2 und Schema 4.3). Auch die charakteristischen Absorptionsbanden der C-N-Schwingung bei 1170 cm^{-1} sowie von CO_2 bei 2360 cm^{-1} und 1330 cm^{-1} sind in einem Temperaturbereich von 455°C bis 720°C gut zu erkennen. Die maximale Absorption von $-NCO$ Gruppen wird bei einer Temperatur von 420°C detektiert, welche bis zu einer Temperatur von 620°C abfällt. Absorptionsbanden von aromatischen CH-Schwingungen sind bei einer Wellenzahl von 3000 cm^{-1} zu sehen. Zudem kann ein Anstieg der phenolischen Schwingungen bei 3735 cm^{-1} und 3650 cm^{-1} beobachtet werden. Auch Signale von Aminen bei 3330 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} sind im Temperaturbereich von 420°C bis 720°C zu beobachten. Schwingungsbanden bei 1500 cm^{-1} , 960 cm^{-1} sowie 630 cm^{-1} lassen zudem auf aromatische Zerfallsprodukte schließen.¹³⁴

Im Allgemeinen wird festgehalten, dass mit Hilfe von FT-IR gekoppelter TGA die charakteristischen Degradationsprodukte von Oxazolidinon als auch Triazin nachgewiesen wurden und auf diese Weise die literaturbekannten Degradationsmechanismen bestätigt werden.

Darüber hinaus wurden im Rahmen der vorliegenden Promotion isotherme thermooxidative Untersuchungen an den Duromeren aus **66**, **64** und **70** durchgeführt und die Ergebnisse zu reinem gehärtetem Cyanatesterharz **66** sowie zu einem gehärteten M18/1 Reinharzfilm verglichen. M18/1 ist ein Prepreg-Standardmaterial aus der Luft- und Raumfahrt, dessen Matrixharz auf TGMDA, 4,4'-Methylenbis(2,6-dimethylanilin) (MDEA) und 4,4'-Methylenbis(2,6-diisopropylanilin) MDIPA basiert.¹³⁵ Das gleiche Harzsystem wird auch unter dem Handelsnamen RTM6 als Infusionsharz standardmäßig in der Luft- und Raumfahrt eingesetzt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 4.16 dargestellt.

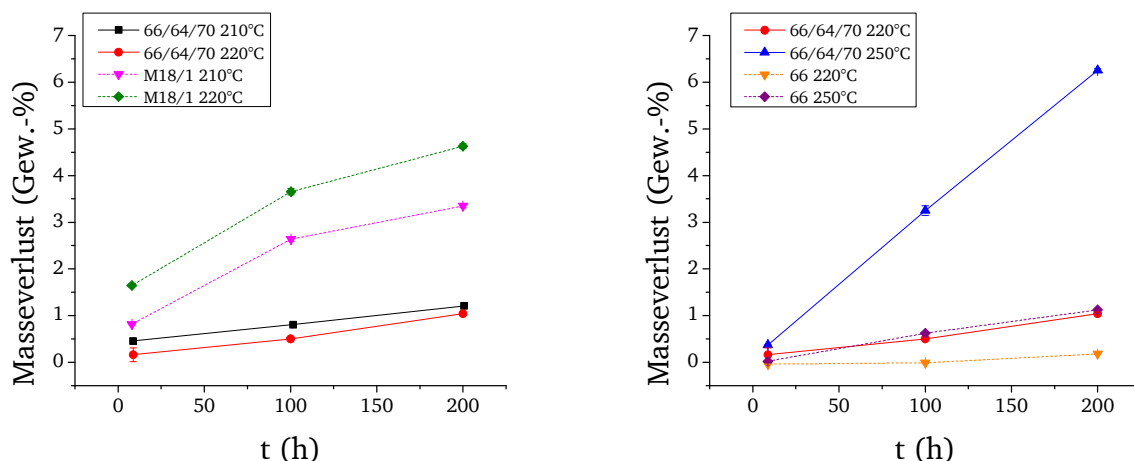


Abbildung 4.16: Ergebnisse der thermooxidativen Degradation der Duromere, bestehend aus **66**, **64** und **70** (72 Gew.-% / 22 Gew.-% / 7 Gew.-%) (schwarz = 210°C, rot = 220°C, blau = 250°C). Links: Vergleich des neuen Duromers mit gehärtetem M18/1 Reinharzfilm (pink = 210°C, grün = 220°C); Rechts: Vergleich des neuen Duromers mit dem reinen Cyanatesterharz **66**, gehärtet mit Nonylphenol/ Mangannaphthenat (orange = 220°C, lila = 250°C). Die gestrichelten Linien stellen die Referenzmaterialien dar.

In Abbildung 4.16 links ist zu erkennen, dass das neue Cyanatester-Epoxid-Duromer bei Temperaturen von 210°C sowie 220°C eine wesentlich niedrigere Degradation aufweist als der gehärtete Reinharzfilm von M18/1. Nach einer Zeit von circa 200 h bei einer Temperatur von 220°C liegt der Masseverlust des neuen Duromers bei weniger als 1,1 Gew.-% und der des Standard-Epoxidharzsystems bei circa 4,3 Gew.-%. Im Vergleich zu dem reinen gehärteten Phenylnovolak Cyanatesterharz **66** liegen die Masseverluste des Cyanatester-Epoxidharzsystems bei 220°C etwas höher als die von gehärtetem **66**. Bei 250°C weisen die neuen Materialien jedoch vergleichsweise hohe Masseverluste auf, was bedeutet, dass eine maximale Einsatztemperatur von 220°C nicht überschritten werden sollte.

Hinsichtlich der Optimierung des gesamten Duromersystems dient die Kombination des Hochtemperatur-Epoxid Harzes **64** mit dem Cyanatesterharz **66** jedoch nicht der Verbesserung der thermooxidativen Eigenschaften des Duromers, sondern dazu, neben dem hydrolytisch labilen Triazinnetzwerk ein hydrolytisch stabileres Oxazolidinonnetzwerk auszubilden und somit die Eigenschaften des Duromers bezüglich der Resistenz gegenüber feuchten Bedingungen zu verbessern ohne einen signifikanten Einfluss auf die Glasübergangstemperatur des Materials zu haben.

Um die hydrolytisch degradativen Eigenschaften des Systems zu charakterisieren, wurden aus diesem Grund Wassereinlagerungsversuche bei 100°C an den neuen gehärteten Cyanatester-Epoxidharzen sowie vergleichend dazu an dem reinem Duromer aus **66** - gehärtet mit Nonylphenol und Mangannaphthenat - durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 4.17 dargestellt.

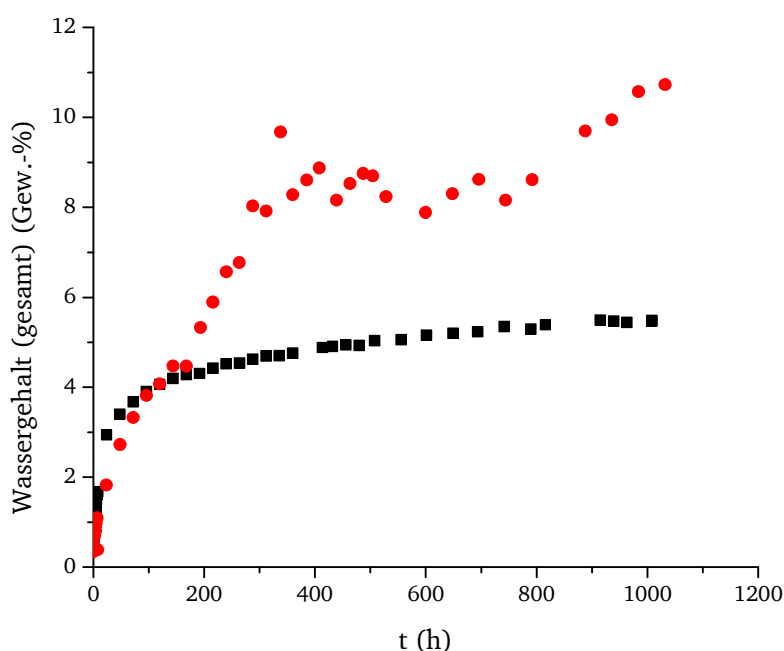
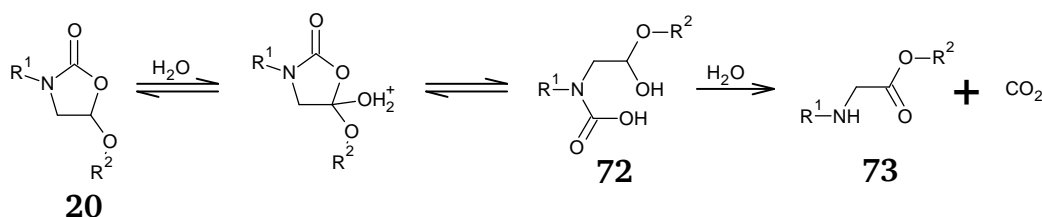


Abbildung 4.17: Gesamte aufgenommene Wassermenge in Gew.-% von Duromeren, bestehend aus dem Phenylnovolak Cyanatesterharz **66**, Naphthalin-basiertem tetrafunktionalem Epoxidharz **64** und DOPO-Salicylaldehyd-Addukt **70** (schwarze Quadrate) sowie dem Phenylnovolak Cyanatesterharz **66**, gehärtet mit Nonylphenol und Mangannaphthenat (rote Kreise) nach Immersion in 100°C heißem dest. Wasser.

Bis zu einer Immersionszeit von circa 180 Stunden ist die Wasseraufnahme von reinem Polytriazin, hergestellt ausgehend von **66**, geringer als die des Cyanatester-Epoxid-Duromers, bestehend aus **66/64/70**. Jedoch nimmt gehärtetes **66** ab einer Zeit von mehr als 180 h wesentlich mehr Wasser auf als die gehärtete Kombination aus **66/64/70**. Gemäß der Literatur⁷⁹ nehmen Polytriazine - verglichen mit gehärteten Epoxidharzen - aufgrund ihrer hohen Vernetzungsdichte generell weniger Wasser durch reine Diffusion auf. Jedoch verläuft die hydrolytische Degradation von Polytriazinen, beschrieben in Schema 3.12 (S. 22), schneller, als die von vernetzten Epoxidharzen, beziehungsweise von Oxazolidinon, was die erhöhte Wasseraufnahme ab einer Immersionszeit von mehr als 180 h erklärt.⁷⁵⁻⁷⁸

Der Mechanismus der thermisch-hydrolytischen Degradation von Oxazolidinon ist in der Literatur bisher nicht beschrieben, lediglich die chemische- und enzymatisch-hydrolytische Degradation gemäß Schema 4.4 ist bekannt.¹³⁶



Schema 4.4: Chemisch-katalysierte Hydrolyse von Oxazolidinon nach Buur und Bundgaard.¹³⁶

Buur und Bundgaard¹³⁶ trennten mit Hilfe von Umkehrphasen-HPLC die Degradationsprodukte von verschiedenen N-Acetylderivaten von 5-Oxazolidinon durch Zugabe von Salzsäure und nachdurchgeführter Hydrolyse auf. Diese konnten anschließend mittels UV-Vis detektiert werden. Die hydrolytische Degradation verläuft dabei immer über zwei Schritte:

1. Enzymatische oder chemische Hydrolyse der Ester-Gruppe unter Bildung eines Carbaminsäure-Halbacetals **72**.
2. Decarboxylierung der Carbaminsäure sowie Hydrolyse des Halbacetals unter Bildung eines Amin-Esters **73**.

Bei den im Rahmen dieser Dissertation dargestellten Duomeren handelt es sich um gemischte Netzwerke aus Polytriazin und Polyoxazolidinon. Die hydrolytischen Degradationsmechanismen sind gänzlich verschieden, was bedeutet, dass eine Mischung von Degradationsprodukten entsteht, wobei es nicht möglich war, diese voneinander zu trennen, beziehungsweise zu quantifizieren.

Es wird jedoch angenommen, dass durch die hohe Temperatur im Rahmen der durchgeführten Versuche das Gleichgewicht der Hydrolyse von Oxazolidinon **20** auf die Seite des Carbaminsäure-Halbacetals **72** verschoben wird. Die thermisch-hydrolytische Degradation des Duomers aus **66/64/70** verläuft somit nach einem gemischten Mechanismus gemäß Schema 3.12 (S. 22) und Schema 4.4.

Mittels Rücktrocknung der Prüfkörper bei niedrigen Temperaturen im Vakuum nach der Wasserbadimmersion kann der reversibel sowie der irreversibel aufgenommene Wassergehalt der Materialien gemäß Gleichung 5 berechnet werden (vgl. Abbildung 4.18).

$$\text{Reversible Wasseraufnahme} = \text{Wasseraufnahme(Diffusion)} = m_{\text{nass}} - m_{\text{Rücktrocknung}} \quad \text{Gleichung 3}$$

$$\text{Irreversible Wasseraufnahme} = \text{Wasseraufnahme(Reaktion)} = m_{\text{Rücktrocknung}} - m_{\text{trocken}} \quad \text{Gleichung 4}$$

$$\text{Wassergehalt(Diffusion)} = \frac{\text{Wasseraufnahme(Diffusion)}}{m_{\text{nass}}} \cdot 100$$

Gleichung 5

$$\text{Wassergehalt(Reaktion)} = \frac{\text{Wasseraufnahme(Reaktion)}}{m_{\text{nass}}} \cdot 100$$

Gleichung 6

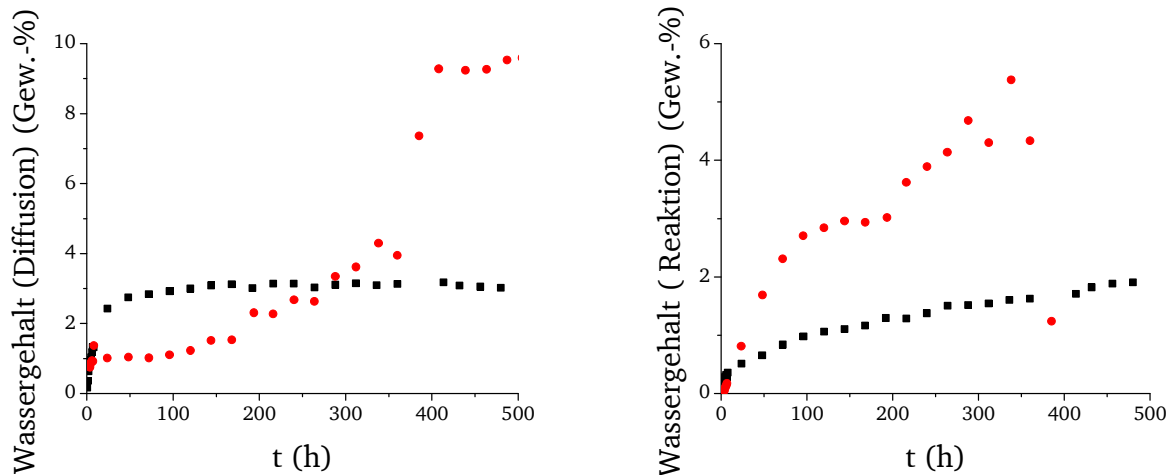


Abbildung 4.18: Reversibel aufgenommener Wassergehalt mittels Diffusion in Gew.-% (links) und irreversibel aufgenommener Wassergehalt mittels Reaktion in Gew.-% (rechts) durch Immersion der Duromere in 100°C heißem dest. Wasser. Schwarze Quadrate: Duromer, bestehend aus **66/64/70**; Rote Kreise: Duromer, bestehend aus **66**, gehärtet mit Nonylphenol/Mangannaphthenat.

Dabei entspricht die irreversibel aufgenommene Wassermenge der Masse an Wasser, welche kovalent im Netzwerk gebunden ist und somit aus der Degradation des Duromernetzwerks resultiert. Man kann annehmen, dass die Menge an Wasser, welche mit dem Duromernetzwerk intermolekulare Wechselwirkungen ausbildet - wie Wasserstoffbrücken oder Van-der-Waals-Kräfte - mit Hilfe der Rücktrocknung entfernt wird. Folglich wird davon ausgegangen, dass die irreversibel aufgenommene Wassermenge ausschließlich aus der Reaktion und demnach der Degradation des Polymernetzwerks mit adsorbiertem Wasser resultiert. Dementsprechend ist die reversibel aufgenommene Wassermenge die Masse an Wasser, welche lediglich durch Diffusion in das Material aufgenommen wird und keine Reaktion mit dem Duromer eingeht.

Vergleicht man nun die reversibel aufgenommene Wassermenge der gehärteten **66/64/70** Formulierung (schwarze Quadrate) mit der reversibel aufgenommenen Wassermenge des reinen gehärteten Cyanatesterharzes **66** (rote Kreise) in den linken Graphen in Abbildung 4.18, so fällt auf, dass das Duromer aus **66/64/70** zu Beginn des Experiments vergleichsweise schnell Wasser absorbiert, jedoch bereits nach einer Zeit von circa 30 Stunden gesättigt ist. Das Duromer aus dem Phenylnovolak Cyanatesterharz **66** hingegen weist bis zu einer Immersionszeit von 300 Stunden eine vergleichsweise niedrige reversible Feuchteaufnahme auf. Nach 300 Stunden nimmt jedoch die reversible Wasserabsorption von gehärtetem **66** stark zu, was auch mit Hilfe der starken Degradation des Triazinnetzwerks erklärt wird. Eine Erläuterung diesbezüglich folgt im nächsten Absatz.

In den beiden rechten Graphen von Abbildung 4.18 ist die irreversibel aufgenommene Wassermenge der Duromere aus der Formulierung **66/64/70** (schwarze Quadrate) sowie aus dem reinen Phenylnovolak Cyanatesterharz **66** (rote Kreise) dargestellt. Dabei fällt auf, dass bereits nach wenigen Stunden Immersion in kochendem Wasser der Anteil an irreversibel aufgenommenem Wasser des Duromers aus **66** den irreversibel aufgenommenen Wasseranteil der gehärteten Formulierung **66/64/70** übersteigt. Dies führt zu einer massiven Degradation der Polymere, was auch anhand der makroskopischen Betrachtung der Prüfkörper festgestellt wurde (Abbildung 4.19). Dies bedeutet, dass die Absorption von Wasser unter den gegebenen Bedingungen des resultierenden Duromers aus **66** hauptsächlich durch nukleophile Substitution und folglich Hydrolyse des Duromernetzwerks nach Schema 3.12 (S. 22) erfolgt, wohingegen die Wasserabsorption der gehärteten Harzformulierung **66/64/70** hauptsächlich durch reversible Diffusionsvorgänge bestimmt ist.

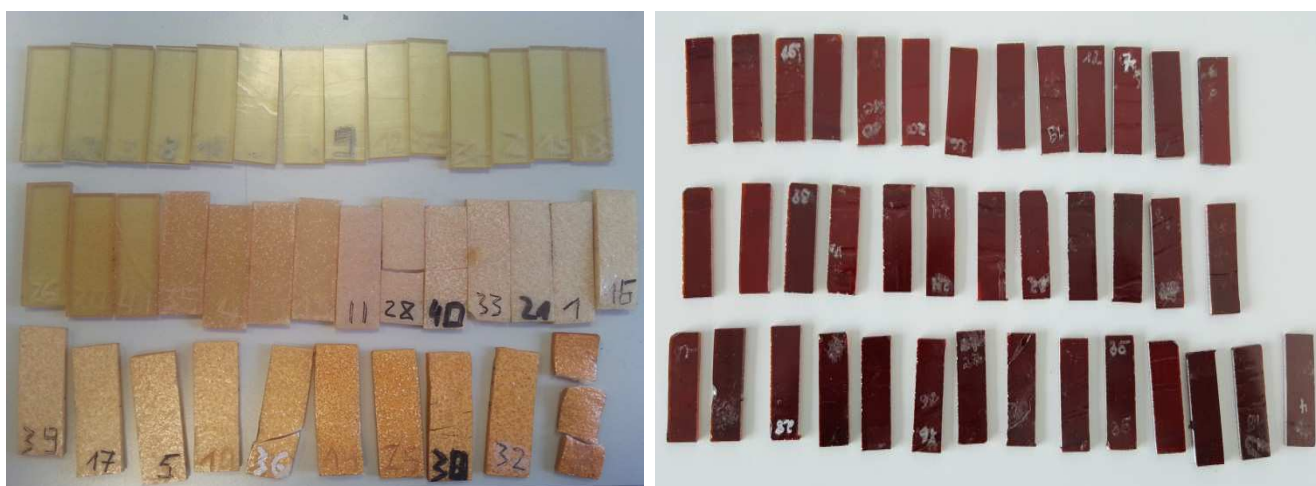


Abbildung 4.19: Links: Prüfkörper, bestehend aus dem Duromer **66**, gehärtet mit Nonylphenol/Mangannaphthenat nach der Immersion in 100°C heißem dest. Wasser; Rechts: Prüfkörper, bestehend aus dem Duromer **66/64/70** nach der Immersion in 100°C heißem dest. Wasser. Die Prüfkörper sind von links nach rechts und oben nach unten mit zunehmender Immersionszeit angeordnet.

Betrachtet man die äußerst starke Degradation der Prüfkörper aus gehärtetem **66** (Abbildung 4.19, links), welche zudem mittels lichtmikroskopischer Aufnahmen (Abbildung 4.20) bestätigt wurden, so kann daraus geschlossen werden, dass die Porosität der Materialien durch die Degradation des Materials zunimmt.

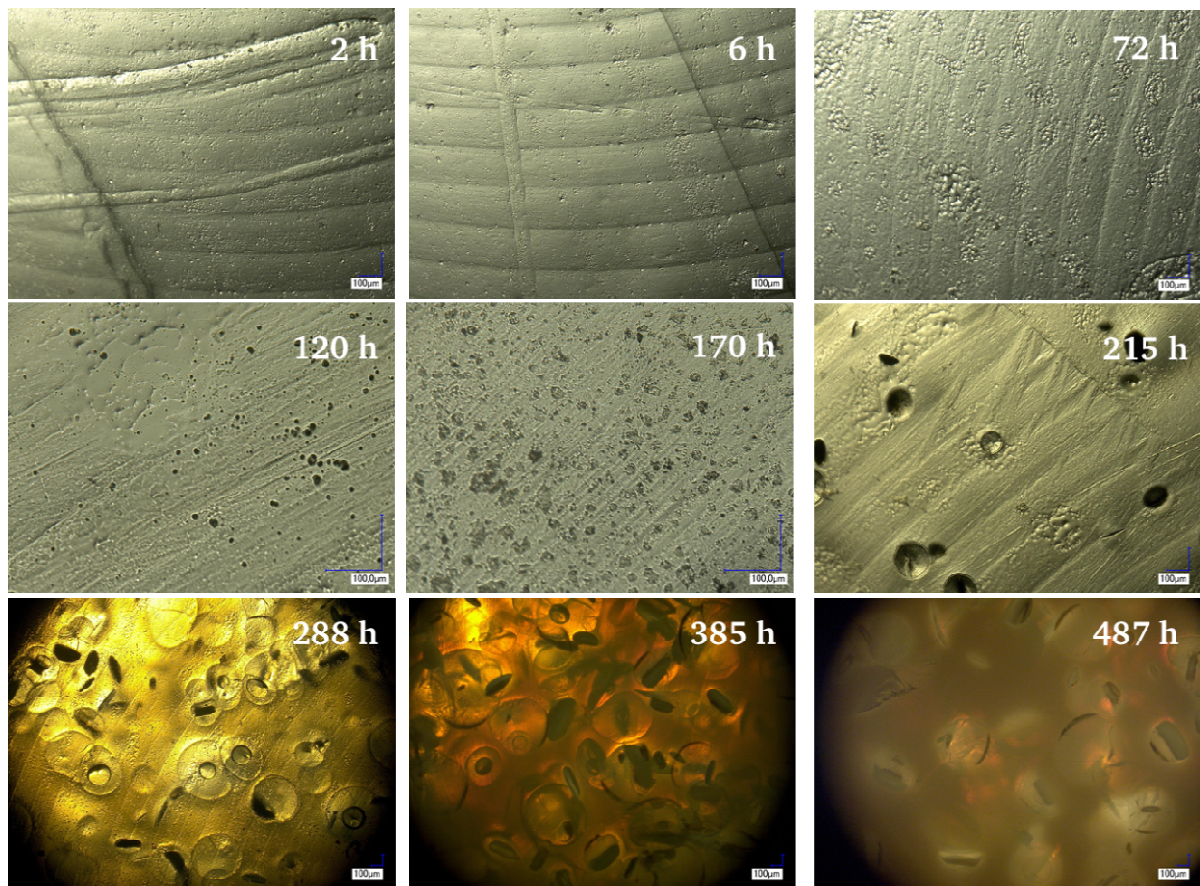


Abbildung 4.20: Lichtmikroskopische Aufnahmen der gehärteten Prüfkörper, bestehend aus gehärtetem **66** nach der Immersion in 100°C heißem dest. Wasser sowie Rücktrocknung im Vakuum.

Auf diese Weise wird mehr freies Volumen für die Diffusion von Wasser im Material geschaffen, was den signifikanten Anstieg der reversiblen Absorption von Feuchtigkeit in Abbildung 4.18 ab circa 200 Stunden erklärt. Im Gegensatz dazu weisen die Prüfkörper, bestehend aus dem Duromer **66/64/70** keine sichtbaren äußeren Schäden durch Mikroriss- oder Blasenbildung auf (Abbildung 4.19, rechts).

Die lichtmikroskopische Untersuchung der Prüfkörper, bestehend aus dem Duromer **66/64/70**, wurde in diesem Fall nicht durchgeführt, da die Materialien eine sehr dunkle Farbe besitzen (vgl. Abbildung 4.19, rechts), was ein Durchleuchten der Prüfkörper unter dem Mikroskop unmöglich macht. Aufgrund der nahezu ideal verlaufenden Sorptionsisotherme der Diffusionsabsorption (Abbildung 4.18, links) der gehärteten Cyanatester-Epoxidharze wird jedoch geschlossen, dass die Mikrorissbildung durch Degradation des Duromers **66/64/70** verschwindend gering ist. Somit liegt kein Einfluss auf den diffusiven Absorptionsprozess, wie im Falle des gehärteten Cyanatesters **66**, vor.

Die Glasübergangstemperaturen der Materialien, bestehend aus **66/64/70** wurden zudem nach dem Rücktrocknen im Vakuum mittels DMTA bestimmt. Die Ergebnisse der T_g -Bestimmung in Abhängigkeit der Immersionszeit sind vergleichend zur irreversibel aufgenommenen Wassermenge in Abbildung 4.21 dargestellt.

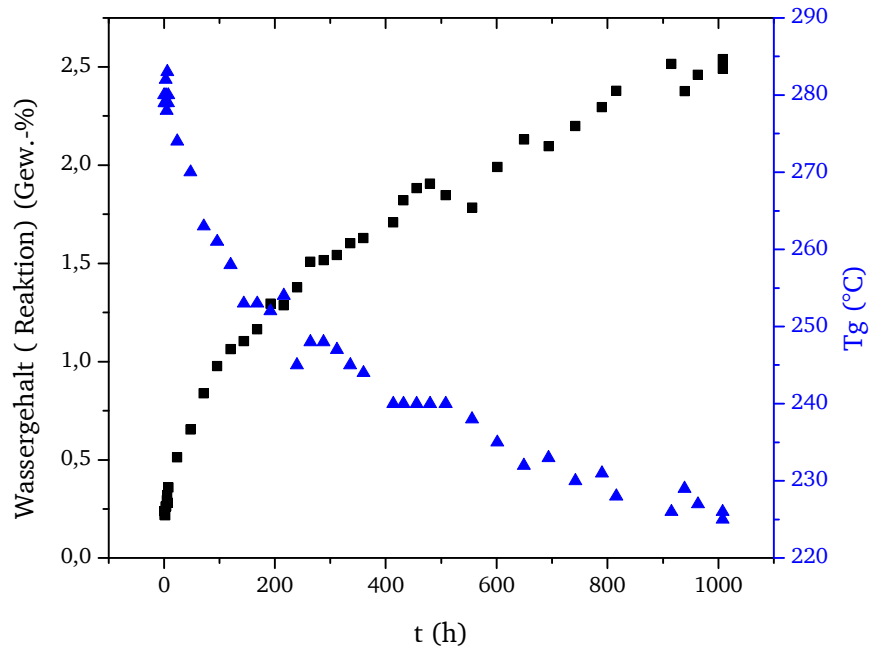


Abbildung 4.21: Irreversibel aufgenommene Wassermenge in Gew.-% der gehärteten Harzformulierung aus **66/64/70**(schwarze Vierecke) im Vergleich zur Änderung der Glasübergangstemperatur T_g als Funktion der Immersionszeit in 100°C heißem dest. Wasser und Rücktrocknung im Vakuum bei 50°C (blaue Dreiecke).

Abbildung 4.21 zeigt, dass nach einer Immersionszeit von mehr als 1000 Stunden in 100°C heißen destillierten Wasser die T_g der Materialien um einen Wert von circa 21 % abnimmt.

Hinsichtlich einer quantitativen Aussage über die Wasseraufnahme der Duromere wurden das Diffusionsvermögen D sowie der Diffusionskoeffizient D_x im linearen Anfangsbereich der Sorptionsisotherme (Abbildung 4.17) unter den gegebenen Bedingungen nach der Methode von Shen und Springer¹³⁷ bestimmt. Dabei wird der prozentuale Anteil der Feuchte im duromeren Material zunächst gemäß Gleichung 7 bestimmt.

$$M = M(t) = \frac{\text{Masse feucht} - \text{Masse trocken}}{\text{Masse trocken}} \cdot 100 = \frac{W - W_d}{W_d} \cdot 100 \quad \text{Gleichung 7}$$

Das Diffusionsvermögen D wird anschließend mit Hilfe von Gleichung 8 bestimmt.

$$D = \pi \left(\frac{d}{4M_{\max}} \right)^2 \left(\frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)^2 \quad \text{Gleichung 8}$$

Dabei ist M_{\max} die maximal aufgenommene Wassermenge in Gew.-% an dem Punkt, an dem das Material vollständig gesättigt ist und Gleichgewicht erreicht ist und d die Dicke des

Prüfkörpers. Mit Hilfe von D und unter Berücksichtigung der Prüfkörpergeometrie kann nun der Diffusionskoeffizient D_x gemäß Gleichung 9 bestimmt werden.

$$D_x = D \left(1 + \frac{d}{l} + \frac{d}{b} \right)^{-2} \quad \text{Gleichung 9}$$

Dabei ist l die Länge des Prüfkörpers und b die Breite des Prüfkörpers. Die Ergebnisse der Bestimmung des Diffusionsvermögens D sowie des Diffusionskoeffizienten D_x im linearen Anfangsbereich der Graphen in Abbildung 4.17 sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass die bestimmten Diffusionskoeffizienten aus einer Mischung von Diffusion sowie Reaktion von Wasser im, beziehungsweise mit dem Duromernetzwerk resultieren.

Tabelle 4.2: Diffusionsvermögen D und Diffusionskoeffizienten D_x von Wasser im resultierenden Duomer aus der Formulierung **66/64/70** sowie im Duomer aus **66**, gehärtet mit Nonylphenol/Mangannaphthenat bei 100°C.

Material	Diffusionsvermögen D / m^2/s	Diffusionskoeffizient D_x / m^2/s
66/64/70	$1,93 \cdot 10^{-12}$	$1,165 \cdot 10^{-12}$
66/ Mangannaphthenat / Nonylphenol	$6,86 \cdot 10^{-12}$	$4,34 \cdot 10^{-12}$

Tabelle 4.2 zeigt deutlich, dass der Diffusionskoeffizient D_x sowie das Diffusionsvermögen D von Wasser bei einer Temperatur von circa 100°C von dem gehärteten Phenylnovolak Cyanatesterharz **66** größer ist verglichen mit der gehärteten Formulierung aus **66/64/70**. Auch hier kann der größere Diffusionskoeffizient sowie das erhöhte Diffusionsvermögen auf die erhöhte hydrolytische Degradation des Triazinnetzwerks gegenüber dem Oxazolidinonnetzwerks zurückgeführt werden.

Im Allgemeinen kann festgehalten werden, dass die gehärtete Harzformulierung, bestehend aus dem Phenylnovolak Cyanatesterharz **66**, dem Naphthalin-basierten tetrafunktionalen Epoxidharz **64** sowie dem DOPO-Salicylaldehyd-Addukt **70** verglichen mit dem reinen gehärteten Phenylnovolak Cyanatesterharz **66** eine signifikant erhöhte thermisch-hydrolytische Resistenz besitzt.

4.1.3. Schlagzähmodifizierung von Cyanatester- Epoxidharzen

Die gehärtete Formulierung, bestehend aus Phenylnovolak Cyanatesterharz **66**, Naphthalin-basiertem tetrafunktionalen Epoxidharz **64** sowie dem DOPO-Salicylaldehyd Addukt **70** weist eine hohe Sprödigkeit auf, was im Folgenden aufgezeigt wird. Zur Verbesserung der Schlagzähigkeit des Gesamtsystems sind daher geeignete Modifizierungen durchzuführen, welche in diesem Kapitel erläutert werden.

In diesem Zusammenhang ist es speziell wichtig, dass aufgrund der Zähmodifizierung zwar die mechanischen Eigenschaften des gehärteten Materials verbessert werden, gleichzeitig jedoch die Glasübergangstemperatur beibehalten wird, beziehungsweise in dem Maße beeinflusst wird, dass die Anforderungen an ein Hochtemperatur-belastbares Duromer noch immer gegeben sind. Dabei hat sich in vorangegangenen Studien gezeigt, dass die Zähmodifizierung mit Hilfe von Thermoplasten³³⁻³⁶, Kern / Schale-Polymeren⁴⁰ sowie polyedrischen oligomeren Silesquioxanen (POSS)^{37, 68} einen positiven Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von hochvernetzten Duromeren haben. Bei der Modifizierung mit Hilfe von POSS wurde darüber hinaus nachgewiesen, dass nicht nur eine Verbesserung der Schlagzähigkeit von reinem gehärteten **66** erreicht wird, sondern zusätzlich eine Erhöhung des T_g erzielt wird.³⁷ Von der Modifizierung mit Hilfe von Elastomeren sollte in diesem Fall abgesehen werden, da sich in vorangegangenen Studien gezeigt hat, dass diese einen negativen Einfluss auf die thermischen Eigenschaften von vernetzten Epoxidharzen haben.¹²²

Im Rahmen dieser Promotion wurden daher verschiedene Modifier zur Schlagzähmodifizierung der Formulierung **66/64/70** untersucht. Zunächst wurden verschiedene Thermoplaste, welche für Hochtemperaturanwendungen geeignet sind, in Kombination mit dem neuen Harzsystem untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 zusammenfassend dargestellt. Die Referenzkennwerte beziehen sich auf das Epoxid-basierte Luftfahrt-Infusionsharz RTM6.

Tabelle 4.3: Zusammenfassung der Ergebnisse der Schlagzähmodifizierung der gehärteten Formulierung von **66/64/70** mit Hilfe von unterschiedlichen Thermoplasten.

Abkürzung	Anteil Modifier / Gew.-%	T _g / °C	T _{onset} / °C	K _{IC} / MPa√m
RTM6 ^e	0	196	160	0,6
Ohne Additiv	0	298	282	- ^f
PEI	9	287	270	0,59 (±0,03)
	7	299	288	0,52 (±0,02)
	3	297	279	0,42
Poly-THF2000	7	-	-	-
Poly-THF250	7	-	-	-
PES	9	211 / 276	196	1,06 (±0,08)
	7	212 / 278	202	0,76 (±0,04)
PES-OH	7	287	256	0,43 (±0,01)
	3	285	248	0,42 (±0,04)
NSM22	7	-	-	-

Die Additive Poly-THF2000, Poly-THF250 sowie NSM22 zeigen eine starke phasenseparierte Agglomeration sowie Blasenbildung in der Duromermatrix, was zu einer hohen Sprödigkeit des Materials führt. Aus diesem Grund war es nicht möglich die gehärteten Reinharze thermisch und mechanisch zu charakterisieren. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass im Gegensatz zu der hier beobachteten Agglomeration von Poly-THF250 dieser Thermoplast in der Literatur¹³⁸ jedoch keine Phasenseparation zeigte.

Mit Hilfe von Polyethersulfon (PES) und Polyetherimid (PEI) ist es möglich den K_{IC}-Wert des Gesamtsystems signifikant zu verbessern. Jedoch sinkt durch die Modifizierung mit PES die T_g dramatisch. Die gehärteten Formulierungen weisen zwei T_g sowie zwei T_{onset} auf, was mit Hilfe von DMTA bestimmt wird (Abbildung 4.22).

^e Kennwerte für RTM6 aus Airbus internen Berichten entnommen.

^f Gehärtete Prüfkörper aus unmodifiziertem Duomer **66/64/70** sind so spröde, dass K_{IC}-Werte nicht bestimmt werden konnten.

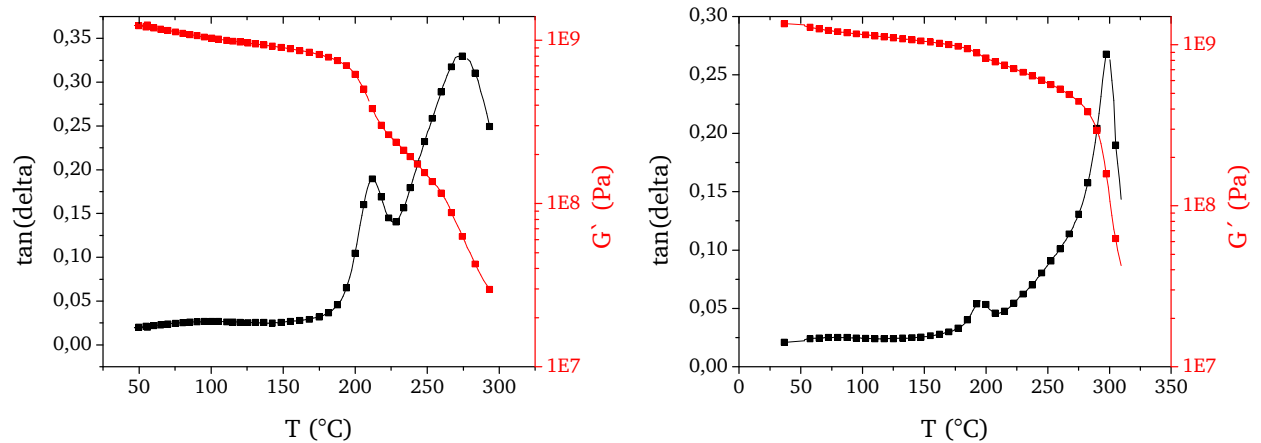


Abbildung 4.22: Links: DMTA Spektrum einer gehärteten und PES-modifizierten Formulierung von **66/64/70** (9 Gew.-% PES). Rechts: DMTA Spektrum einer gehärteten und PEI-modifizierten Formulierung von **66/64/70** (9 Gew.-% PEI). Schwarz: $\tan(\delta)$, Rot: Speichermodul G' . Heizrate: 3 K/min; Deformation: 0,05 %.

In dem Fall von PES-modifizierter Duromermatrix (Abbildung 4.22, links) ist deutlich ein Verlust des Speichermoduls G' und damit verbunden der Festigkeit des Materials bei einer Temperatur von 182°C zu beobachten, weshalb dieses Material nicht für Hochtemperaturanwendungen geeignet ist.

Des Weiteren wird ein Hydroxy-terminiertes PES (PES-OH) zur Schlagzähmodifizierung herangezogen. Dieses bildet mittels der OH-Gruppen mit den Cyanatestergruppen von **66** Iminocarbonat **15** und wird auf diese Weise in die Duromermatrix inkorporiert. Jedoch erfüllt der erreichte K_{IC} -Wert von 0,42 MPa \sqrt{m} die mechanische Anforderung an das Gesamtsystem nicht.

PEI scheint besonders geeignet zur Verbesserung des K_{IC} -Wertes des Duromers. Bei einem Anteil von 9 Gew.-% PEI kann ein K_{IC} -Wert von circa 0,6 MPa \sqrt{m} (entspricht dem Kennwert von RTM6) erreicht werden ohne zu großen Einfluss auf die T_g und die T_{onset} des Gesamtsystems zu haben. Das PEI-modifizierte Duromer besitzt zwar auch zwei T_g und zwei T_{onset} , jedoch ist der Verlust des Speichermoduls G' so gering, dass das Material noch bei Temperaturen von mehr als 250°C verwendet werden kann (Abbildung 4.22, rechts).

Zur genaueren Charakterisierung des modifizierten Duromernetzwerks ist ferner die Morphologie der geschliffenen und mittels Dichlormethan (DCM) angeätzten Oberfläche von PEI-modifizierten Prüfkörpern mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht worden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.23 dargestellt.

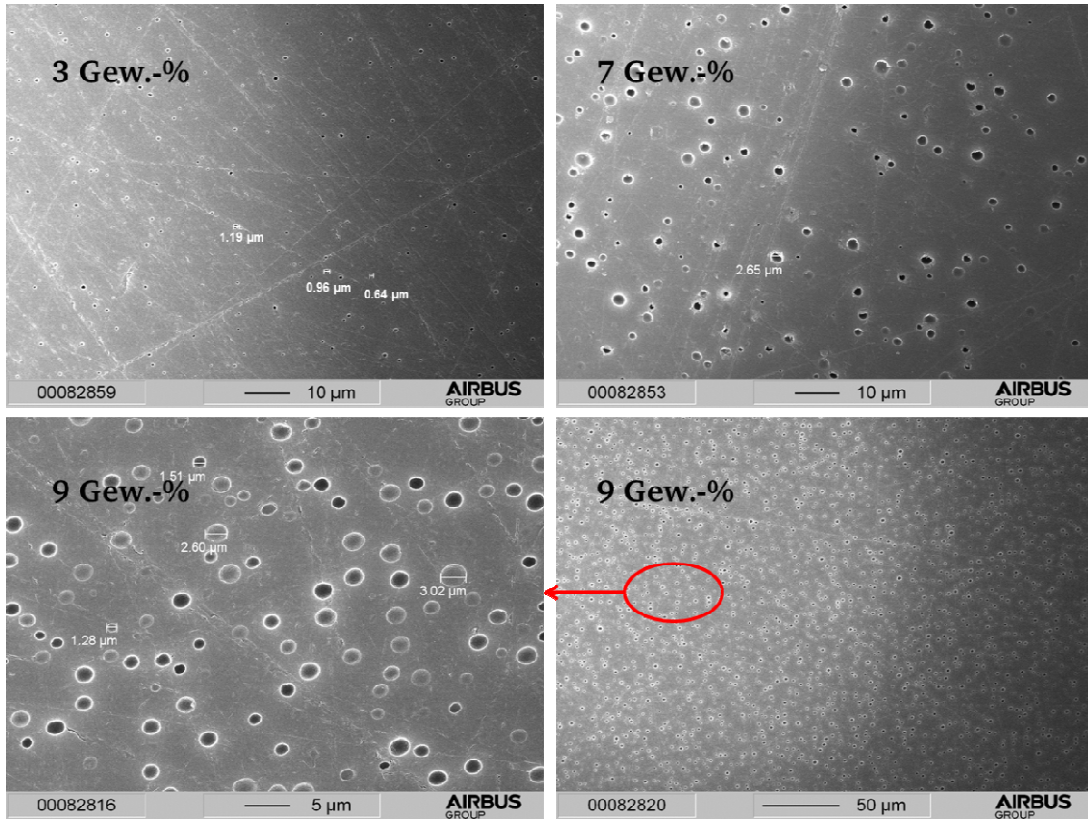


Abbildung 4.23: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der mittels DCM angeätzten Oberfläche des PEI-modifizierten Duromers, bestehend aus **66/64/70**. Oben links: 3 Gew.-% PEI; oben rechts: 7 Gew.-% PEI; unten rechts und unten links: 9 Gew.-% PEI.

In Abbildung 4.23 sind deutlich phasenseparierte thermoplastische Mizellen in der Duromermatrix zu erkennen. Diese beobachtete Phasenseparation von PEI kann mit Hilfe der freien Mischungsenergie ΔF_{mix} nach Flory-Huggings (Gleichung 10) interpretiert werden.¹³⁹

$$\Delta F_{mix} = kT \left[\frac{\phi_A}{N_A} \ln(\phi_A) + \frac{\phi_B}{N_B} \ln(\phi_B) + \chi \phi_A \phi_B \right] = kT \left[\frac{\phi}{N_A} \ln(\phi) + \frac{1-\phi}{N_B} \ln(1-\phi) + \chi \phi (1-\phi) \right] \quad \text{Gleichung 10}$$

Dabei ist k die Boltzmannkonstante, ϕ_x die jeweiligen Volumenanteile der Monomerkomponente A oder B im Gitternetzwerk, N_x die Anzahl an besetzten Gitterplätzen pro Molekül und χ der Flory-Wechselwirkungsparameter. Gleichung 10 leitet sich aus der freien Energie nach Helmholtz ab, wobei der erste Teil einem Ausdruck der Mischungsentropie und der zweite Teil einem Ausdruck der Mischungsenergie entspricht.

χ ist eine dimensionslose Kennzahl, welche die Differenz der Stärke der paarweisen Wechselwirkungsenergien (u_{AB}) zwischen den beiden Komponenten A und B sowie die Wechselwirkungsenergien der Komponenten untereinander (u_{AA} , u_{BB}) in der Mischung beschreibt und ist demnach ein Ausdruck für die Mischungsenergie des Systems (Gleichung 11).

$$\chi \equiv \frac{z}{2} \frac{(2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB})}{kT}$$

Gleichung 11

Dabei ist z die Koordinationszahl des Gitternetzwerks (beispielsweise ist $z = 4$ für ein quadratisches Gitter und $z = 6$ für ein kubisches Gitter) und u_{xy} die Wechselwirkungsenergien zwischen den Komponenten.¹³⁹

Eine Mischung zwischen zwei Polymeren A und B kann nur erfolgen, wenn ΔF_{mix} kleiner als Null ist. Aus Gleichung 10 folgt daher, dass die Anzahl an besetzten Gitterplätzen pro Molekül N_x der jeweiligen Komponenten in der Mischung möglichst klein sein muss (für Monomere gilt: $N = 1$). Im Laufe einer Polymerisation nimmt jedoch das Molekulargewicht der Polymermoleküle zu, was dazu führt, dass die Anzahl an Gitterplätzen, die ein Molekül einnimmt, steigt. Da die Volumenanteile Φ der Monomerkomponenten im Laufe einer Polymerisation konstant bleiben, wird der entropische Teil der Flory-Huggins Gleichung mit wachsender Kettenlänge stetig größer. Ist der energetische Term von Gleichung 10 groß genug, so ist an einem Punkt der Polymerisation ΔF_{mix} größer als Null und eine Phasenseparation der beiden Komponenten resultiert.

Ist folglich der Thermoplast PEI mit der Harzformulierung **66/64/70** noch gut mischbar beziehungsweise darin löslich, so findet im Laufe der Polymerisation eine Phasenseparation aufgrund des zunehmenden Molekulargewichts respektive steigender Netzwerkichte der Duromermatrix statt, was mit Hilfe der REM-Aufnahmen in Abbildung 4.23 veranschaulicht wird.

Im Gegensatz zu den Modifiern Poly-THF2000, Poly-THF250 sowie NSM22 liegt im Fall von PEI keine starke Agglomeration der Mizellen in der Duromermatrix vor. Die Mizellen besitzen einen konstanten und kleinen Durchmesser sowie einen regelmäßig geringen Abstand zueinander. Dagegen resultieren aus einer starken Agglomeration ein großer und unregelmäßiger Durchmesser sowie ein sehr großer Abstand von phasenseparierten Partikeln. Es ist jedoch zu beachten, dass gemäß Gleichung 1 und Gleichung 2 (S. 14) der Durchmesser sowie der Abstand von phasenseparierten Partikeln möglichst klein sein muss, um eine maximale Verbesserung der Schlagzähigkeit zu erzielen. Daraus folgt, dass zwar die Phasenseparation von Modifiern im Duromer wichtig für die Erhöhung des K_{IC} -Wertes der spröden Duromermatrix ist, jedoch eine starke Agglomeration dieser Modifier in der Matrix zu keiner Verbesserung der Schlagzähigkeit führt.

Des Weiteren ist in Abbildung 4.23 zu erkennen, dass mit zunehmendem PEI-Anteil der Abstand sowie die Größe der PEI-Mizellen zunehmen. Nach Pearson³³ (siehe Kapitel 3.2, S. 14) ist die Schlagzähigkeit vom Abstand sowie der Größe der phasenseparierten Partikel abhängig, was die Korrelation der REM-Untersuchungen mit den K_{IC} -Kennwerten der Materialien in Tabelle 4.3 widerspiegelt. Um eine genauere Aussage über die Mechanismen der Schlagzähmodifizierung mittels PEI machen zu können, wurden weiterhin REM-Untersuchungen der Bruchfläche der geprüften K_{IC} -Proben durchgeführt, welche exemplarisch in Abbildung 4.24 dargestellt sind.

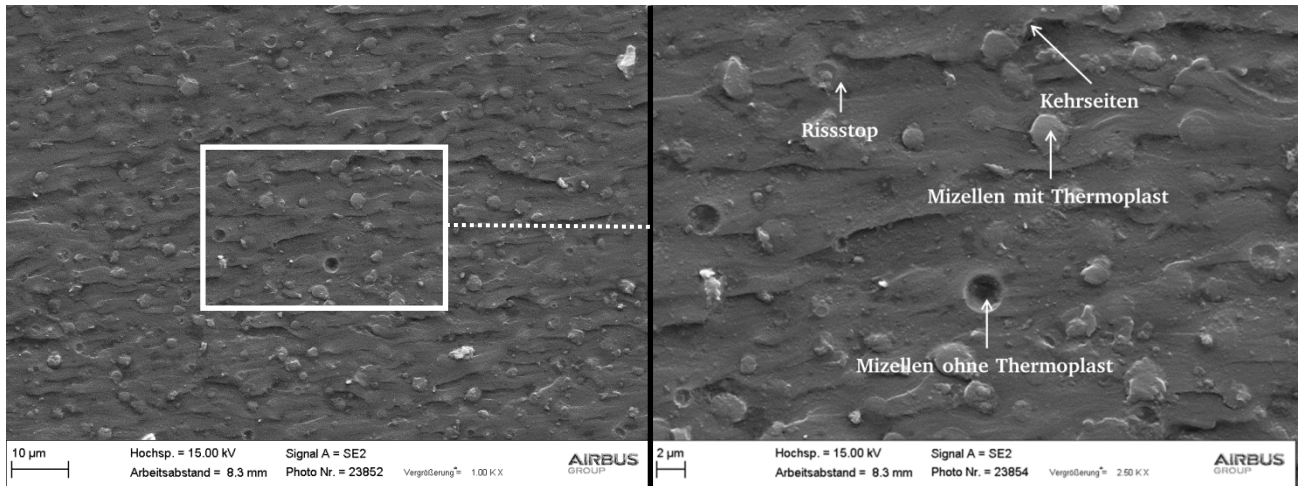


Abbildung 4.24: REM Aufnahmen der Bruchfläche einer K_{IC} -Probe von dem mit 9 Gew.-% PEI-modifizierten Duromer 66/64/70.

Auf der Bruchfläche der K_{IC} -Prüfkörper in Abbildung 4.24 sind deutlich thermoplasthaltige Mizellen sowie Mizellen zu erkennen, in denen kein Thermoplast mehr vorhanden ist, was auf Rissüberbrückungsmechanismen schließen lässt. Zudem ist zu erkennen, dass die durch das Material fortschreitenden Risse an den thermoplastischen Mizellen stoppen beziehungsweise Kehrseiten an diesen ausbilden, was wiederum auf Rissumleitungen, Rissverankerung sowie Partikel induzierte Scherfügungen schließen lässt.^{33, 43, 44}

In Kombination mit der neuen Hochtemperatur-Harzformulierung sind weiterhin verschiedene sogenannte reaktive Kern / Schale-Polymere zur Schlagzähmodifizierung untersucht worden. Die untersuchten Modifier sowie die thermischen als auch mechanischen Eigenschaften der mittels Kern / Schale-Partikel modifizierten Duromere sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Zusammenfassung der Ergebnisse der Schlagzähmodifizierung der Formulierung von **66/64/70** mit 10 Gew.-% an reaktiven Kern/Schale-Partikeln.

Abkürzung	Chemische Identität	Anteil Modifier / Gew.-%	T _g / °C	T _{onset} / °C	K _{IC} / MPa√m
RTM6 ^e	-	0	196	160	0,6
Ohne Additiv	-	0	298	280	- ^f
POSS	Trisilanol-modifiziertes POSS	5	-	-	-
ABEP2240	DGEBA-basiertes Epoxid- Silikon-Elastomer	9	285	258	0,44 (±0,06)
		5	298	275	0,41 (±0,06)
ABEP5341	Cycloaliphatisches Epoxid- Silikon-Elastomer	16	284	257	0,56 (±0,08)
		9	289	264	0,42 (±0,09)
ABXP10669	Silikonelastomer modifiziert mit 4,4'-Ethylidendiphenyl-dicyanat	9	291	265	0,47 (±0,04)
PCXP3570	Epoxid-modifiziertes Elastomer	9	280	250	0,58 (±0,01)
PCXP3511	Epoxid-modifiziertes Elastomer	9	280	250	0,47 (±0,03)

Aufgrund einer signifikanten Agglomeration und Blasenbildung des Modifiers POSS in dem Duromer **66/64/70** nach der Vernetzung konnten an diesen Materialien keine thermischen als auch mechanischen Kennwerte der gehärteten Reinharzplatten bestimmt werden.

Mit Hilfe der Epoxid-basierten Kern / Schale-Partikel ABEP2240 und ABEP5341 sowie dem Cyanatester-basierten ABXP10669 ist nur ein marginaler Verlust der T_g vom Duromersystem zu beobachten. Die Schlagzähigkeiten wurden durch die Modifizierung jedoch auch nur marginal verbessert. Verglichen mit den K_{IC}-Werten der Thermoplast-modifizierten Duromere sind diese Kennwerte deutlich niedriger. Das Elastomer basierte PCXP3570 zeigt im Vergleich zu allen anderen verwendeten Kern / Schale-Modifiern die höchsten K_{IC}-Werte. Allerdings hat sich im Laufe der DMTA-Charakterisierungen gezeigt, dass eine signifikante Degradation des Modifiers bei Temperaturen von circa 220°C auftritt. Aus diesem Grund ist auch dieser Modifier nicht geeignet für Anwendungen bei Temperaturen von mehr als 200°C.

Im Gegensatz zu den meisten eingesetzten Thermoplasten sind die Kern / Schale-Polymere in der Lage, mit Hilfe der peripheren funktionellen Gruppen in die Harzmatrix additiv einzupolymerisieren und somit in das Netzwerk eingebaut zu werden. Dies hat zur Folge, dass bei allen Modifiern nur eine T_g sowie ein T_{onset} beobachtet wird (Abbildung 4.25).

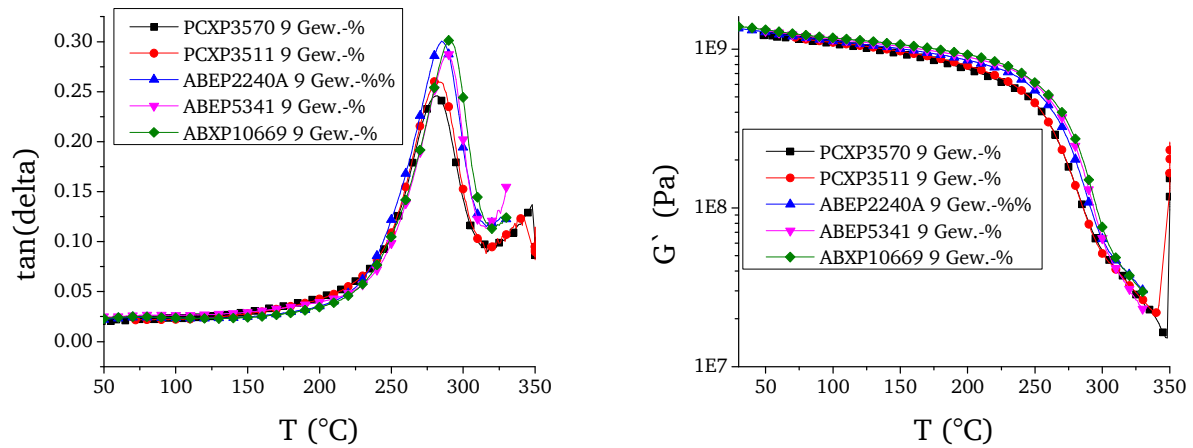


Abbildung 4.25: DMTA-Spektren der Kern / Schale-Polymer-modifizierten Duromere, bestehend aus **66/64/70**. Links: $\tan(\delta)$, rechts: Speichermodul G' . Heizrate: 3 K/min; Deformation: 0,05 %.

Des Weiteren wurden die Bruchflächen der Prüfkörper mittels REM untersucht. Ausgewählte Beispiele sind in Abbildung 4.26 dargestellt.

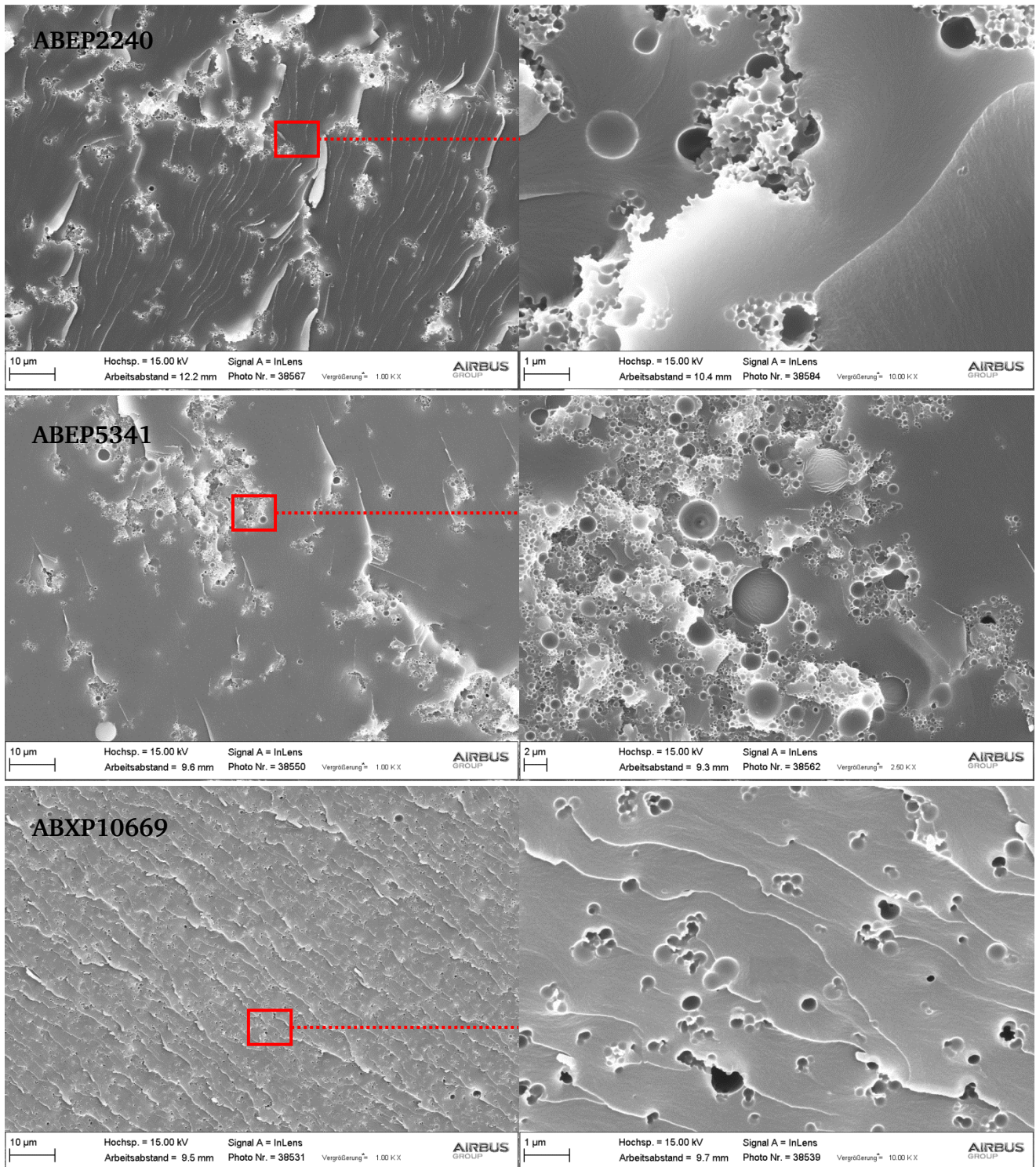


Abbildung 4.26: REM-Aufnahmen der Bruchfläche der K_{IC} -Proben der gehärteten Formulierungen, bestehend aus **66/64/70** in Kombination mit 9 Gew.-% verschiedener Kern/Schale-Polymere. Oben: ABEP2240, Mitte: ABEP5341, Unten: XP10669.

In Abbildung 4.26 ist zu erkennen, dass die Verteilung der Modifier sehr unterschiedlich ist. Die Kern/ Schale-Polymere mit Epoxidgruppen in der Peripherie (Abbildung 4.26, oben und Mitte) weisen eine deutlich inhomogenere Verteilung als die Schlagzähmodifier mit Cyanatestergruppen (Abbildung 4.26, unten) auf, was mit den K_{IC} -Werten aus Tabelle 4.4 korreliert. Der mittlere Abstand des homogen verteilten und phasenseparierten

Tougheners ABXP10669 ist wesentlich kleiner als der mittlere Abstand der agglomerierten Toughener ABEP2240 und ABEP5341, woraus gemäß Gleichung 1 und Gleichung 2 (S. 14) eine bessere Schlagzähigkeit resultiert. Durch diese homogenere Verteilung des Modifiers ABXP10669 kann ein Riss nicht mehr gleichmäßig durch das Material hindurchlaufen, sondern wird an diesen entweder gestoppt oder umgeleitet (Abbildung 4.26, unten rechts).

Im Zuge der Versuche zur Verbesserung der Schlagzähigkeit des Duromers **66/64/70** hat sich der Thermoplast PEI als am besten geeigneter Modifier zur Verbesserung der Schlagzähigkeit erwiesen. Die Harzformulierung, bestehend aus Cyanatesterharz **66**, Epoxidharz **64** sowie Härter **70** in Kombination mit 9 Gew.-% PEI, wird aus diesem Grund für die Anfertigung von Carbonfaser verstärkten Kunststoffen (CFK) verwendet. Die Eigenschaften des Gesamtsystems sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Tabelle 4.5: Eigenschaften der dargestellten Duromere, bestehend aus Cyanatesterharz **66**, Epoxidharz **64**, Härter **70** sowie 9 Gew.-% PEI.

Eigenschaft	Wert	Bemerkung
Viskosität	1040 mPas (bei ~120°C)	Mit Schlagzähmodifier
Aushärtegrad	98 %	Bestimmt mit mDSC
T _g	275°C	Bestimmt mit DMTA
T _{onset}	287°C	Bestimmt mit DMTA
T _{g,wet}	269°C	Bestimmt mit DMTA
T _{onset,wet}	239°C	Bestimmt mit DMTA
T _d	375°C	Bestimmt mit TGA
Schlagzähigkeit (K _{IC})	0,59 MPa√m	Bestimmt mittels K _{IC}
UL-94 Bewertung	V-0	2 mm dicke Proben
Dichte	1,278 kg/m ³	Bestimmt mittels Tauchverfahren
Feuchteaufnahme	1,3 Gew.-%	14 Tage bei 70°C in dest. Wasser

4.1.4. Cyanatester- Epoxid-Matrixharzformulierungen in CFK-Strukturen

Die Herstellung von Carbonfaser verstärkten Kunststofflaminaten (CFK), bestehend aus der Harzformulierung **66/64/70** mit PEI und dem Gewebe G0939 wurde mit verschiedenen Verfahren realisiert. Das Gewebe G0939 wird außerdem in dem Epoxid-basierten Prepregsystem M18/1 verwendet und aus diesem Grund im Folgenden als Referenzmaterial herangezogen.

Zunächst wurde ein einfaches Handlaminierverfahren angewendet. Dabei wurde jede Faserlage mit einer spezifischen Masse der Harzformulierung imprägniert, sodass das gewünschte Flächengewicht, beziehungsweise der nach dem Aushärten gewünschte Faservolumengehalt erzielt wird (vgl. auch Abbildung 6.2, S. 161).

Mit Hilfe des Handlaminierverfahrens wurden qualitativ hochwertige CFK-Lamine dargestellt, was mit Hilfe von lichtmikroskopischen Untersuchungen eines Laminatquerschnittes nachgewiesen wurde (Abbildung 4.27).

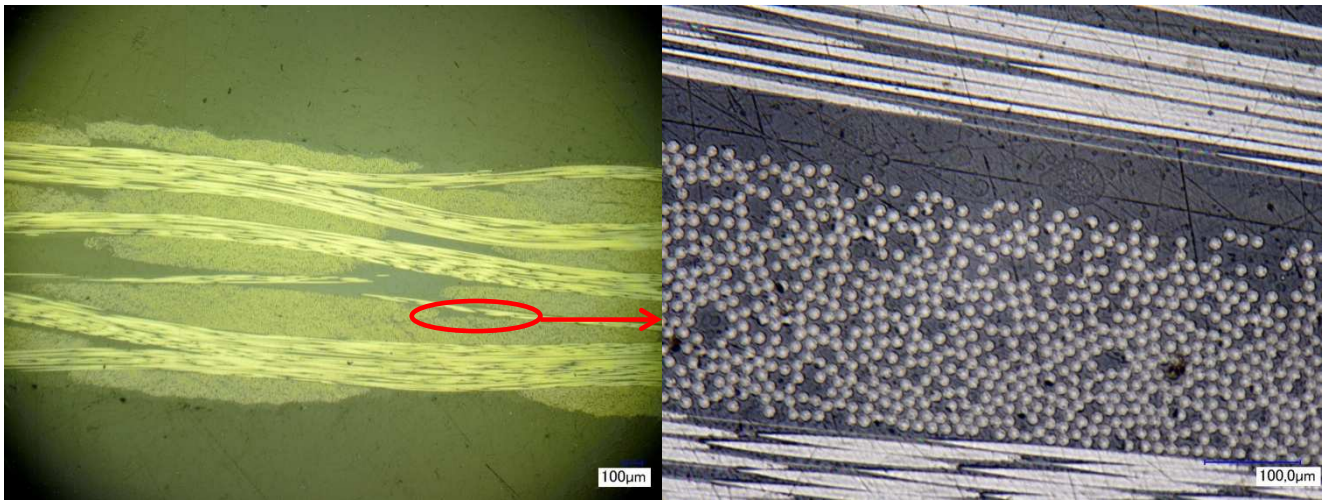


Abbildung 4.27: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschnitts, der mit Hilfe der Harzformulierung **66/64/70**, dem Thermoplasten PEI sowie dem Gewebe G0939 mittels Handlaminieren gefertigten CFK-Laminats.

Die linke Darstellung in Abbildung 4.27 zeigt, dass keine Porositäten oder Mikrorisse im Laminat vorhanden sind. Leicht Ondulationen der Carbonfasern sind auf die Beschaffenheit des Gewebes zurückzuführen. Des Weiteren sind phasenseparierte thermoplastische Mizellen zwischen den Fasern zu erkennen (Abbildung 4.27, rechts), was einer guten Schlagzähigkeit der Matrix dient.

Es ist allerdings wünschenswert, dass die neue Duomerformulierung mit Hilfe von zuverlässigen industriellen Prozessen zu verarbeiten ist, welche darüber hinaus eine reproduzierbar gute Laminatqualität liefert. Aus diesem Grund wurden weitere einfache CFK-Strukturen mit Hilfe der „vacuum assisted resin transfer molding“ (VARTM) Technologie angefertigt (vgl. auch Abbildung 6.3, Abbildung 6.4 sowie Abbildung 6.5, S. 161). In diesem Zusammenhang sind verschiedene Wege der Herstellungsverfahren möglich. Zum einen kann das thermoplastische PEI in der Harzformulierung gelöst werden und diese bei erhöhten Temperaturen in das trockene Gewebe infiltriert werden. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Viskosität der flüssigen Matrix sehr hoch ist (vgl. Tabelle 4.5, S. 70). Es resultieren sehr lange Infiltrationszeiten sowie die Gefahr einer nicht vollständigen Imprägnierung der Kohlenstofffasern.

Eine weitere Möglichkeit bietet die Bebinderung des trockenen Gewebes mit dem thermoplastischen PEI Pulver. Das PEI kann anschließend auf dem trockenen Gewebe angeschmolzen werden, wodurch die Gefahr eines Auswaschens des Modifiers im Laufe der Infiltration des flüssigen Harzes ausgeschlossen wird. Anschließend kann das trockene Gewebe inklusive thermoplastischer Binder mit der thermoplastfreien Harzformulierung imprägniert werden. Diese besitzt eine, im Gegensatz zur thermoplasthaltigen Matrix, niedrige Viskosität. Da beobachtet wurde, dass PEI erst bei Temperaturen von circa 150°C in der

Formulierung **66/64/70** löslich ist, jedoch bereits bei Temperaturen von circa 110°C eine gute Löslichkeit von **64** in **66** besteht (siehe Kapitel 4.1, S. 1), kann das thermoplastfreie Harzsystem bei 120°C infiltriert werden. Die Bebinderung mit Hilfe von PEI Pulver führt allerdings zu Agglomerationen von PEI Partikeln auf den trockenen Fasern und folglich zu erzwungenen Faserondulationen sowie Porositäten in den hergestellten Laminaten. Dies hat wiederum einen entscheidenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der CFK-Strukturen (vgl. Abbildung 7.1 und Abbildung 7.2, S. 164).

Im Hinblick auf die Darstellung von qualitativ hochwertigen CFK-Strukturen mit dem neuen Harzsystem bietet sich als Alternative zur PEI Bebinderung die Integration des Schlagzähmodifizierers PEI in Form eines thermoplastischen Vlieses an. Erst kürzlich sind thermoplastische Vliese von der Firma Kuraray ohne den Einsatz von Bindern erhältlich geworden. Zwischen die einzelnen CF-Gewebebelagen wurden daher Lagen des PEI Vlieses eingelegt. Um zu garantieren, dass sich das Vlies bei der Infiltration bei 120°C nicht löst, jedoch bei der Haltestufe von 150°C in Lösung geht, wurden Löslichkeitsexperimente des Vlieses in der Formulierung aus **66**, **64** und **70** unter dem Lichtmikroskop angefertigt (Abbildung 4.28).

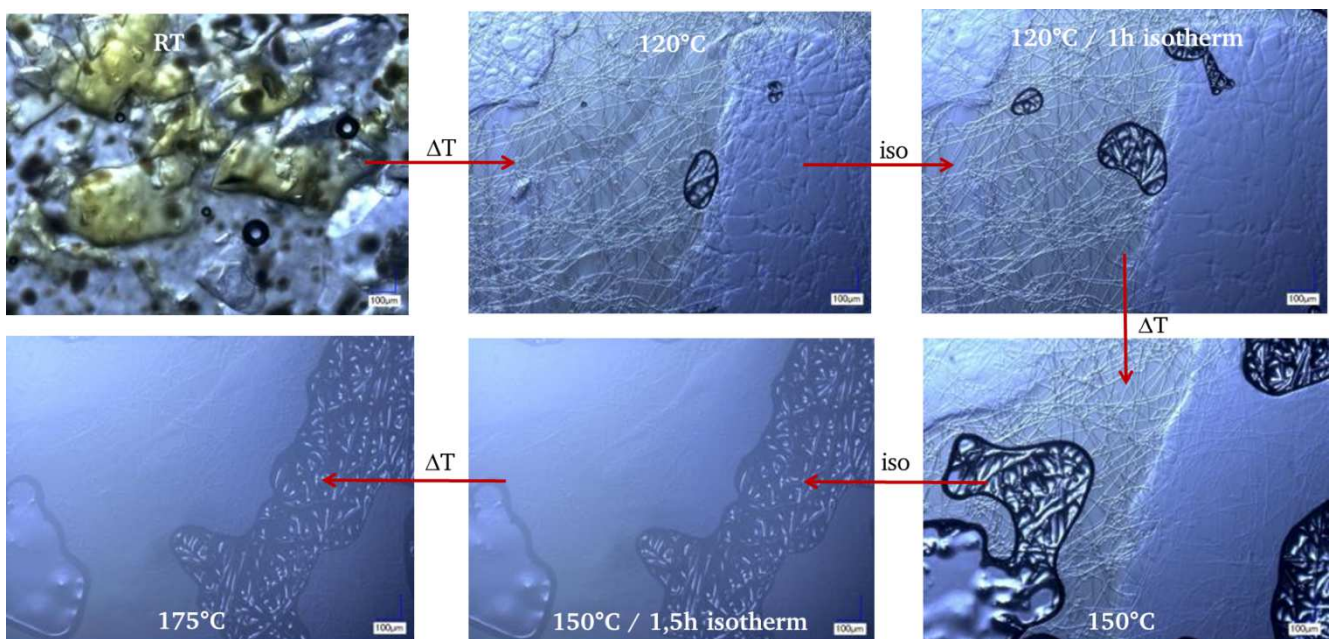


Abbildung 4.28: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Löslichkeit des PEI Vlieses in der Formulierung **66/64/70** mit dem im VARTM-Verfahren angewendetem Heizzyklus.

In Abbildung 4.28 ist zu erkennen, dass nach einer Zeit von einer Stunde bei 120°C keine Lösung des thermoplastischen Vlieses in der Harzmatrix eintritt. Allerdings ist gut zu erkennen, dass das Vlies nach 1,5h bei 150°C in Lösung geht. Im Laufe der Vernetzung sollte demnach eine Phasenseparation des Thermoplasten mit der Duromermatrix resultieren und auf diese Weise die Schlagzähigkeit der CFK Matrix erhöhen.

Auch in diesem Fall wurde das VARTM-Verfahren in Kombination mit einem Ringanguss nach Abbildung 6.4 und Abbildung 6.5 (S. 162) angewandt. Dabei wurde mittels der einfachen

Drapierung des Vlieses das PEI sehr flach und gleichmäßig in das CFK Laminat eingebracht, was sehr gute Laminatqualitäten lieferte (vgl. Abbildung 4.29).

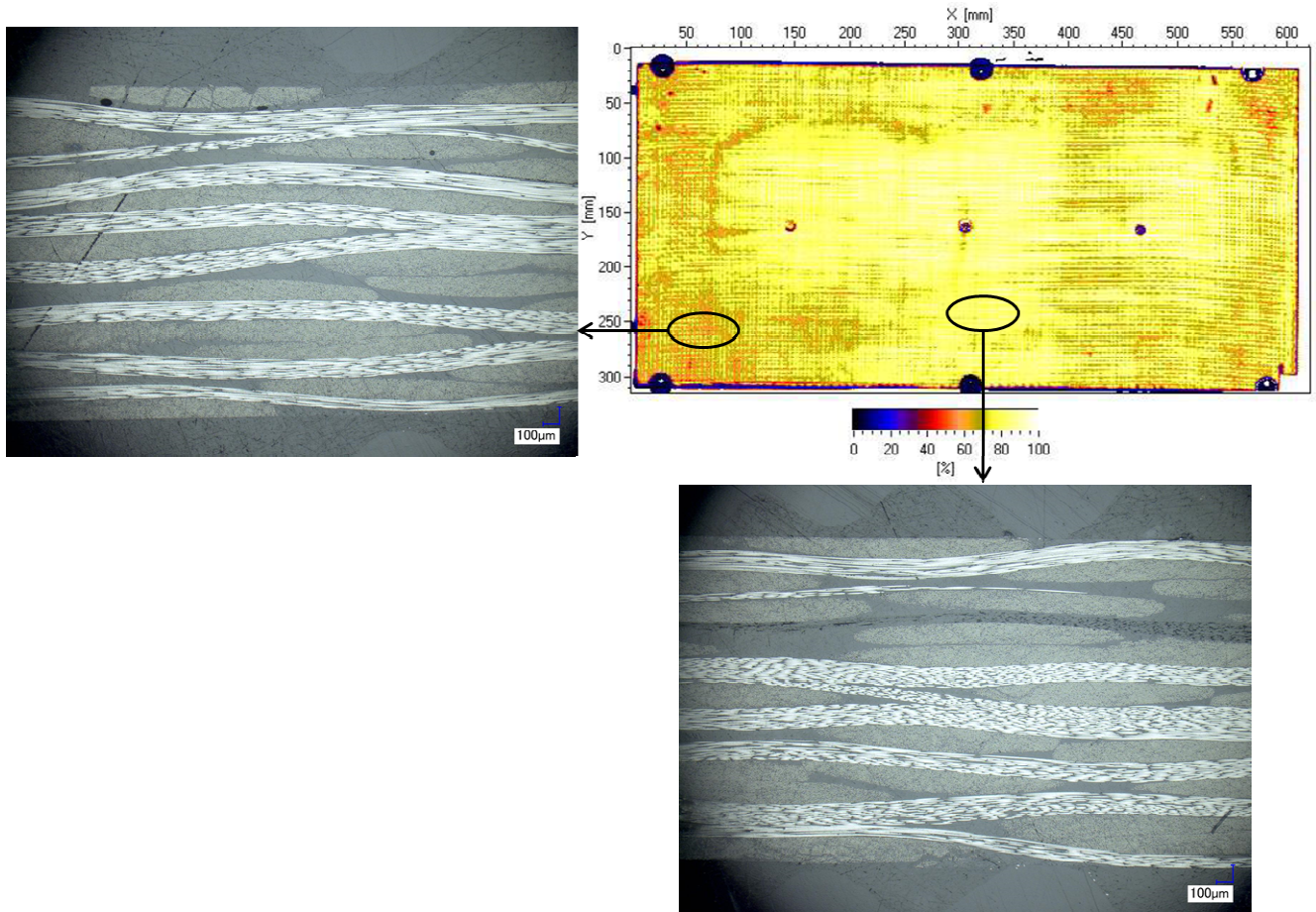


Abbildung 4.29: Schlißbilder und Hilfsreflektorecho der Ultraschalluntersuchung eines 4 mm dicken CFK-Laminats, hergestellt aus **66/64/70** + PEI-Vlies + G0939 mittels VARTM.

Die dargestellten CFK Lamine wurden anschließend hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften charakterisiert. Dabei liegt der Fokus vor allem auf matrixdominierten Kennwerten. Die einfachste zu ermittelnde matrixdominierte Größe ist die scheinbare interlaminare Scherfestigkeit (ILSS), welche über einen Drei-Punkt-Biegeversuch bestimmt wird.

Um den Einsatz der CFK-Materialien bei hohen Temperaturen zu überprüfen wurden die ILSS-Werte bei unterschiedlichen Prüftemperaturen im trockenen und feuchten Zustand sowie nach thermooxidativer Alterung bei 200°C und 250°C bestimmt und mit den Referenzkennwerten von M18/1¹³⁵ verglichen. Die Ergebnisse sind graphisch in Abbildung 4.30 zusammengefasst.

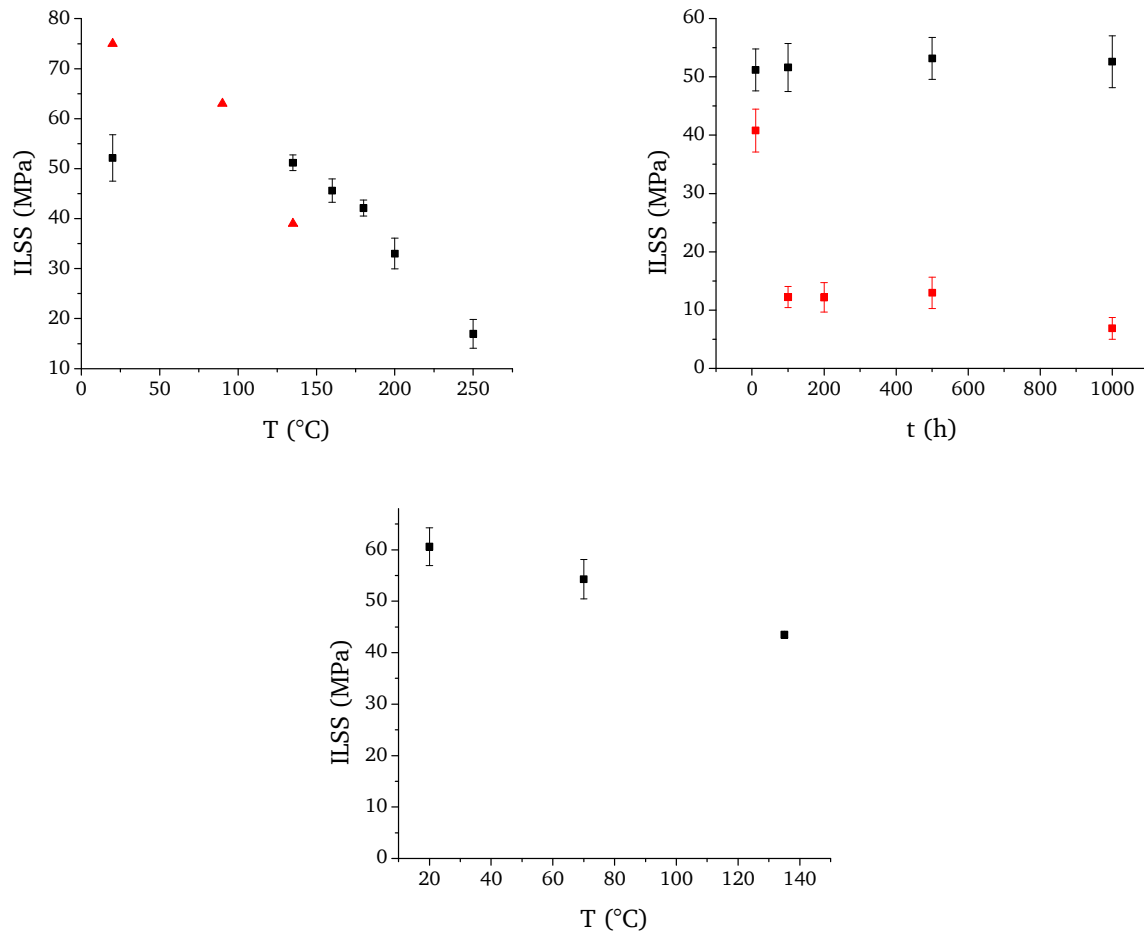


Abbildung 4.30: Oben links: ILSS-Kennwerte in Abhängigkeit der Prüftemperatur des CFK-Laminats aus **66/64/70**, PEI-Vlies und G0939-Gewebe hergestellt mit Hilfe von VARTM (schwarze Quadrate) sowie des Referenzmaterials von M18/1¹³⁵ (rote Dreiecke). Oben rechts: ILSS-Kennwerte in Abhängigkeit der thermooxidativen Alterungszeit des CFK-Materials aus **66/64/70**, PEI-Vlies und G0939-Gewebe, gemessen bei RT (Schwarze Quadrate: Thermooxidative Alterung bei 200 °C; Rote Quadrate: Thermooxidative Alterung bei 250 °C). Unten: ILSS-Kennwerte in Abhängigkeit der Prüftemperatur des feuchten CFK-Materials aus **66/64/70**, PEI-Vlies und G0939-Gewebe, wobei die Prüfkörper vor der Prüfung in 70 °C warmem destillierten Wasser für zwei Wochen konditioniert wurden.

In Abbildung 4.30 (oben links) ist deutlich zu erkennen, dass bei einer Temperatur von 160 °C die mechanischen Eigenschaften der CFK-Lamine, hergestellt aus **66/64/70** + PEI-Vlies und G0939, abnehmen. Allerdings kann auch festgehalten werden, dass die ILSS-Kennwerte des im Rahmen dieser Dissertation entwickelten CFK-Systems bei Prüftemperaturen von mehr als 100 °C im Vergleich zu dem M18/1-Prepreg signifikant besser sind, was bedeutet, dass der ILSS-Kennwert von M18/1 bei einer Temperatur von 135 °C circa dem ILSS Kennwert des neuen Systems bei einer Prüftemperatur von 200 °C entspricht. Darüber hinaus kann anhand der ILSS-Werte, bestimmt nach thermooxidativer Alterung (Abbildung 4.30, oben rechts) festgehalten werden, dass nach einer Alterungszeit von 1000 Stunden bei 200 °C kein Verlust der interlaminaren Scherfestigkeit eintritt. Jedoch ist der Verlust des ILSS-Wertes bei thermooxidativen Bedingungen von 250 °C bereits nach 100 Stunden so groß, dass, auch unter Berücksichtigung des Masseverlusts nach thermooxidativer Alterung in Abbildung 4.16

(S. 53), davon ausgegangen werden kann, dass das in dieser Studie untersuchte CFK-Material nicht bei Temperaturen von 250°C eingesetzt werden kann.

Nach der Konditionierung in 70°C warmem destillierten Wasser für 14 Tage (Abbildung 4.30, unten) ist ein Anstieg des ILSS-Kennwerts von 54 MPa auf 61,5 MPa bei einer Prüftemperatur von 25°C zu beobachten, was auf die Plastifizierung des Duromers durch Wassereinlagerung zurückzuführen ist. Bei erhöhten Prüftemperaturen wird ein geringer Abfall des ILSS-Kennwertes der feucht konditionierten CFK-Prüfkörper bis zu einem Wert von 43 MPa bei 135°C beobachtet. Allerdings ist der ILSS Wert von 43 MPa noch immer ausreichend für den Einsatz des Materials in strukturell tragenden Bauteilen.

Einen weiteren matrixdominierten Kennwert von CFK-Materialien stellt die Druckfestigkeit dar, welche mit Hilfe der Celanese-Prüfung bestimmt wird. Die Ergebnisse der Celanese-Prüfungen bei unterschiedlichen Prüftemperaturen sind in Abbildung 4.31 zusammenfassend dargestellt.

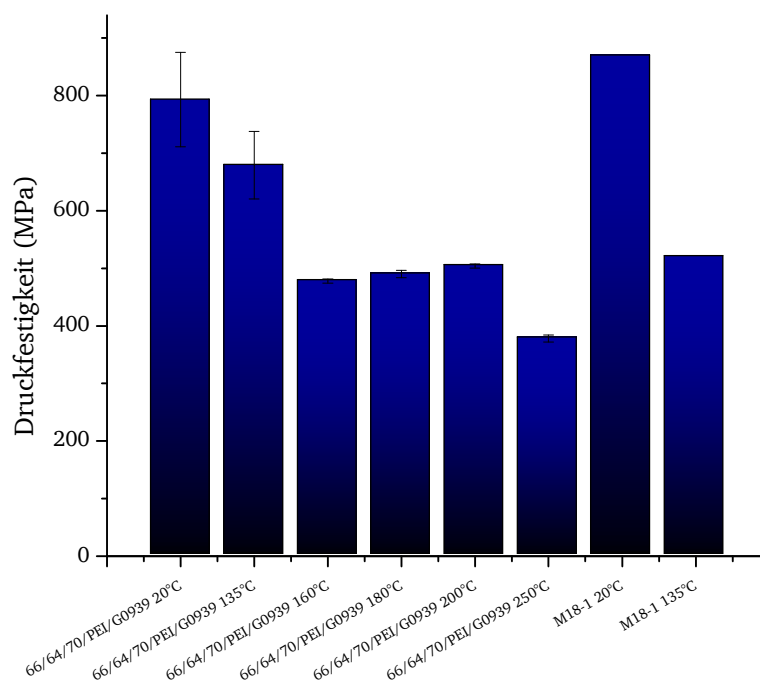


Abbildung 4.31: Druckfestigkeiten der CFK-Materialien, hergestellt aus der Harzformulierung **66/64/70** sowie PEI-Vlies und G0939-Gewebe mittels VARTM im Vergleich zur M18/1-Referenz¹³⁵.

Anhand von Abbildung 4.31 ist sehr deutlich zu erkennen, dass die Druckfestigkeit des in dieser Dissertation dargestellten CFK-Materials bei einer Prüftemperatur von 200°C die gleiche mechanische Festigkeit aufweist wie das standardmäßig eingesetzte M18/1-Prepreg Material bei einer Prüftemperatur von 135°C.

Es lässt sich festhalten, dass qualitativ hochwertige CFK-Strukturen mit Hilfe der Harzformulierung **66/64/70** in Kombination mit einem thermoplastischen PEI-Vlies sowie

dem Kohlenstofffasergewebe G0939 unter Einsatz der VARTM-Technologie hergestellt werden können. Darüber hinaus weist das dargestellte CFK-Material im Vergleich zu dem Standard M18/1 Prepreg-System eine signifikant erhöhte mechanische Leistungsfähigkeit im Sinne der interlaminaren Scherfestigkeit sowie der Druckfestigkeit bei Prüftemperaturen zwischen 135°C und 200°C auf.

4.2. Hochtemperaturstabile Epoxidharzsysteme

Das bereits im vorherigen Kapitel verwendete Naphthalin-basierte tetrafunktionale Epoxidharz **64** weist im korrespondierenden reinen Duomer ausgesprochen hohe T_g 's auf. Jedoch ist **64** aufgrund seiner sehr hohen Viskositäten in LCM-Verfahren nicht zu verarbeiten. Kombiniert man jedoch das Epoxidharz **64** mit einem Epoxidharz, welches eine wesentlich niedrigere Viskosität besitzt, so resultiert eine Harzformulierung mit wesentlich niedrigeren Viskositäten. Von der Firma DIC Corp. ist kürzlich das Epoxidharz **73** kommerziell verfügbar geworden, welches im nicht ausgehärteten Zustand niedrige Viskositäten aufweist, jedoch im korrespondierenden Duomer eine für gehärtete Epoxidharze hohe Glasübergangstemperatur besitzt.

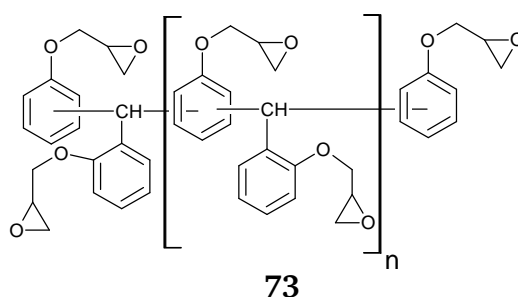


Abbildung 4.32: Strukturformel des Epoxidharzes **73**.

In Kombination mit **64** resultiert eine Epoxidharzformulierung, welche im korrespondierenden Duomer sehr hohe Glasübergangstemperaturen und eine gute thermische Resistenz aufweist. Dabei wird das Gewichtsverhältnis der Epoxidharze **73** und **64** zu 2 / 1 (w/w) festgelegt, um eine möglichst niedrige Viskosität von weniger als 1000 mPas im unvernetzten Zustand und eine möglichst hohe Glasübergangstemperatur im vernetzten Zustand zu erreichen (vgl. Abbildung 4.33).

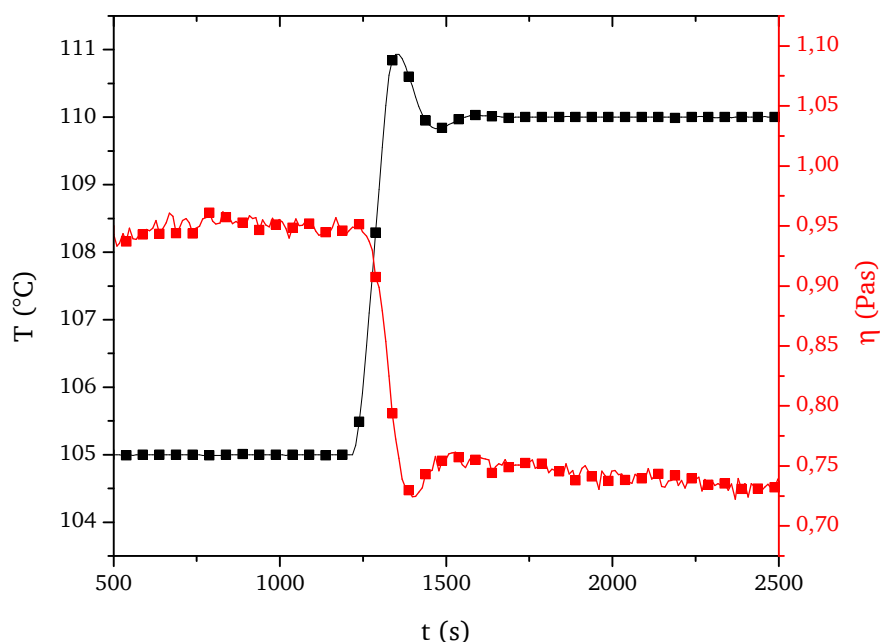


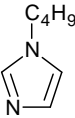
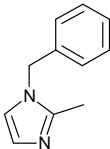
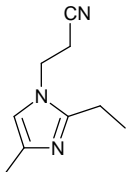
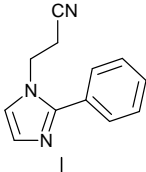
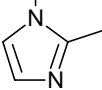
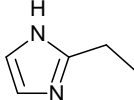
Abbildung 4.33: Isotherme Viskositätsmessung einer Epoxidharzformulierung aus **73** und **64** (2 / 1 (w/w)) bei 105°C und 110°C.

Die Viskosität der Epoxidharzformulierung **73/64** (2/1 (w/w)) beträgt demnach bei 110°C circa 730 mPas. Da die Viskosität der Formulierung aus den beiden Epoxidharzen **64** und **73** bei Temperaturen unter 100°C noch immer sehr hoch (>1000 mPas) ist, muss ein entsprechender Härter zugesetzt werden, der erst bei Temperaturen von mehr als 100°C die Vernetzung startet.

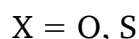
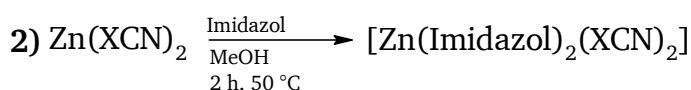
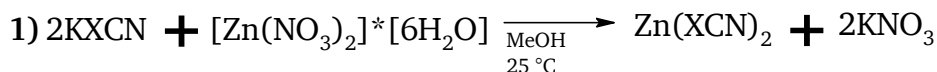
Darüber hinaus spielt bei der Wahl eines geeigneten Härtersystems die Gesamtkostenbetrachtung von heutigen Prozessen zur CFK-Herstellung eine entscheidende Rolle. Nicht nur die Materialkosten stellen in diesem Zusammenhang ein ausschlaggebendes Kriterium dar. Vielmehr sind Prozesskosten - wie beispielsweise Prozesszeit, Temperatur und Druck - Kriterien für den Einsatz eines Prozesses. Zur Herstellung von duromeren Hochleistungsverbundwerkstoff-Materialien müssen jedoch oft ausgiebige Härtingszyklen angewandt werden. Oft kommen zudem aufwendige Nachhärtezyklen hinzu, die die Energiebilanz des Prozesses zusätzlich erhöhen. Um zukünftig solche energieintensiven Verfahren zu vermeiden, ist es sinnvoll alternative Härtersysteme zu verwenden. Die Gruppe um Döring¹⁴ zeigte dabei, dass die Härtingszeiten sowie die Vernetzungsdichte und in diesem Zusammenhang die Glasübergangstemperatur von Epoxidharzverbindungen signifikant durch die Wahl des Initiators beeinflusst werden. Dabei wurden Zink- und Cobaltimidazol-Komplexe des Typs $[M(\text{Imidazol})_2(\text{Anion})_2]$ als Initiatoren für anionische Polymerisationen von Epoxidharzen verwendet. Die verwendeten Systeme zeigten Vernetzungstemperaturen von bis zu 150°C, sehr hohe Vernetzungsgrade bei solchen Temperaturen sowie äußerst schnelle Härtingszyklen in Kombination mit DGEBA-basierten Epoxidharzen.

Aus diesem Grund wurden die in dieser Arbeit hergestellten Formulierungen, bestehend aus den beiden Epoxidharzen **73** und **64** mit verschiedenen Di(imidazol)zinkkomplexen der Struktur $[\text{Zn}(\text{Imidazol})_2(\text{XCN})_2]$, als latente Initiatoren der anionischen Homopolymerisation gehärtet. Die eingesetzten Imidazole zur Darstellung der Komplexe, sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Tabelle 4.6: Zusammenfassung der eingesetzten Imidazole zur Darstellung der Di(imidazol)zinkkomplexe.

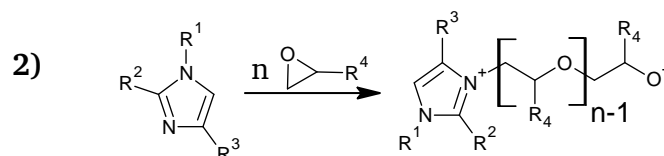
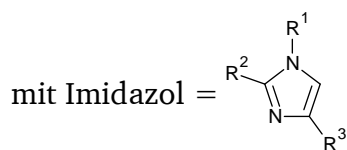
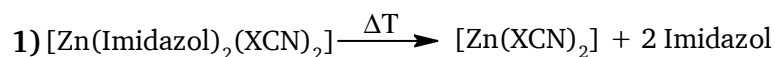
Name	Strukturformel	Abkürzung
1-Butylimidazol		1BuI
1-Benzyl-2-methylimidazol		NBenz2MeI
1-Cyanoethyl-2-ethyl-4-methylimidazol		1CE2E4MeI
1-Cyanoethyl-2-phenylimidazol		1CE2PhI
1,2-Dimethylimidazol		1,2DiMeI
2-Ethylimidazol		2EI

Mit Hilfe der Imidazole aus Tabelle 4.6 wurden gemäß der Literaturvorschrift¹⁴ jeweils sechs Di(imidazol)zinkdicyanat und -dithiocyanat-Komplexe nach Schema 4.5 dargestellt.



Schema 4.5: Reaktionsgleichungen der Darstellung der Di(imidazol)zinkdicyanat und -dithiocyanat-Komplexe.

Durch den Einsatz der dargestellten Di(imidazol)zinkkomplexe in Kombination mit Epoxidharzverbindungen findet eine sogenannte latente Initiierung statt. Dabei erfolgt die Initiation der anionischen Vernetzung (vgl. Schema 3.2 und Schema 3.4, S. 9 und S. 11) der Epoxidharze temperaturabhängig verzögert und es resultiert eine bessere Prozessierbarkeit bei erhöhten Temperaturen. In diesem Fall ist der Grad der Latenz von der Stabilität der Di(imidazol)zinkkomplexe abhängig, welche bei erhöhten Temperaturen zerfallen und auf diese Weise das aktive Imidazol freisetzen (Schema 4.6).



Schema 4.6: Reaktionsgleichung der thermischen Zersetzung von Di(imidazol)zinkdicyanat und dithiocyanat-Komplexen und der darauffolgenden Initiierung der anionischen Homopolymerisation von Epoxidharzen.

Die Initiierungstemperaturen, welche mittels DSC ermittelt wurden, sowie die Qualität der Löslichkeit der Komplexe in der Harzmatrix sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

Tabelle 4.7: Temperaturen bei Beginn der Vernetzung $T_{\Delta H, \text{onset}}$, bei maximaler Enthalpie $T_{\Delta H, \text{max}}$ sowie Aggregatzustände und Qualität der Löslichkeiten der dargestellten Di(imidazol)zinkkomplexe in der Harzformulierung, bestehend aus **73/67** (2/1 (w/w)).

Initiator	$T_{\Delta H, \text{onset}}$ / °C	$T_{\Delta H, \text{max}}$ / °C	Aggregatzustand	Mischbarkeit im Harzsystem
1BuI	50	103	Flüssigkeit	++
[Zn(1BuI) ₂ (OCN) ₂]	110	136	Gelber Feststoff	-
[Zn(1BuI) ₂ (SCN) ₂]	114	132	Fest	-
NBenzI	50	99	Flüssigkeit	++
[Zn(NBenz2MeI) ₂ (OCN) ₂]	100	129	Weißer Feststoff	--
[Zn(NBenz2MeI) ₂ (SCN) ₂]	102	129	Weißer Feststoff	--
1CE2E4MeI	86	120	Flüssig	++
[Zn(1CE2E4MeI) ₂ (OCN) ₂]	119	137	Orangenes Öl	++
[Zn(1CE2E4MeI) ₂ (SCN) ₂]	120	138	Orangenes Öl (teils kristallin)	+
1CE2PhI	87	120	Flüssig	+
[Zn(1CE2PhI) ₂ (OCN) ₂]	112	135	Orangener Feststoff	+
[Zn(1CE2PhI) ₂ (SCN) ₂]	121	141	Orangener Feststoff	+
1,2DiMeI	<50 ^g	91	Flüssigkeit	-
[Zn(1,2DiMeI) ₂ (OCN) ₂]	105	131	Gelber Feststoff	-
[Zn(1,2DiMeI) ₂ (SCN) ₂]	96	129	Gelber Feststoff	-
2EI	50	94	Flüssigkeit	++
[Zn(2EI) ₂ (OCN) ₂]	112	134	Weißer Feststoff	-
[Zn(2EI) ₂ (SCN) ₂]	101	140	Weißer Feststoff	-

Die DSC-Ergebnisse zeigen, dass eine erhöhte Starttemperatur der Polymerisation im Vergleich zu unkomplexierten Imidazolen im Sinne des $T_{\Delta H, \text{onset}}$ sowie des $T_{\Delta H, \text{max}}$ mit Hilfe der Komplexierung der Imidazole erzielt wurde. Darüber hinaus zeigte sich, dass der Komplex [Zn(1CE2E4MeI)₂(OCN)₂] die höchsten Vernetzungstemperaturen im Sinne des $T_{\Delta H, \text{onset}}$ sowie eine äußerst gute Löslichkeit im Harzsystem aufweist. Aus diesem Grund wird dieser Initiator in allen folgenden Versuchen zur Vernetzung der Formulierung aus den Epoxidharzen **73** und **64** verwendet.

Zur Bestimmung der optimalen Konzentration von [Zn(1CE2E4MeI)₂(OCN)₂] in der Harzformulierung wurde die Reaktivität in Abhängigkeit der Härterkonzentration bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.34 dargestellt.

^g T_{onset} ist kleiner als die Starttemperatur der DSC, welche bei 50°C liegt.

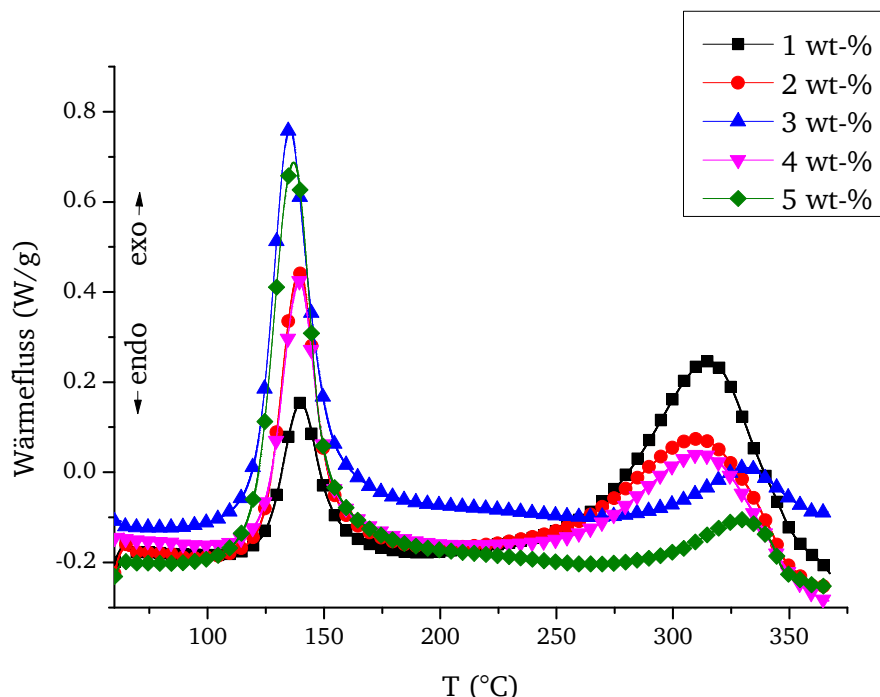


Abbildung 4.34: DSC-Spektren der Epoxidharzformulierung **73/64** (2/1 (w/w)) mit unterschiedlicher Konzentration des Härterkomplexes $[\text{Zn}(\text{1CE2E4MeI})_2(\text{OCN})_2]$. Heizrate: 5 K/min; Spülgas: N_2 .

Abbildung 4.34 zeigt deutlich, dass bei Konzentrationen unter 5 Gew.-% des Di(imidazol)zinkkomplexes eine Nachvernetzung bei Temperaturen von $>250^\circ\text{C}$ erfolgt. Auch unter Einsatz von 5 Gew.-% des Härterkomplexes ist ein exothermer Prozess bei circa 300°C zu beobachten. Allerdings ist dabei die aufgezeichnete Reaktionsenthalpie während der Vernetzung zwischen 300°C und 355°C vernachlässigbar klein gegenüber der Reaktionsenthalpie, welche zwischen 120°C und 170°C zu beobachten ist. Aus diesem Grund wurden die in dieser Arbeit durchgeführten Vernetzungen der Harzformulierung **73/64** (2/1 (w/w)) mit 5 Gew.-% des Di(imidazol)zinkkomplexes $[\text{Zn}(\text{1CE2E4MeI})_2(\text{OCN})_2]$ durchgeführt.

Mit Hilfe von Rheologie- sowie DSC-Untersuchungen wurde eine äußerst schnelle Vernetzung der Epoxidharzformulierung aus **73** und **64** in Kombination mit 5 Gew.-% $[\text{Zn}(\text{1CE2E4MeI})_2(\text{OCN})_2]$ bei 120°C nachgewiesen (Abbildung 4.35).

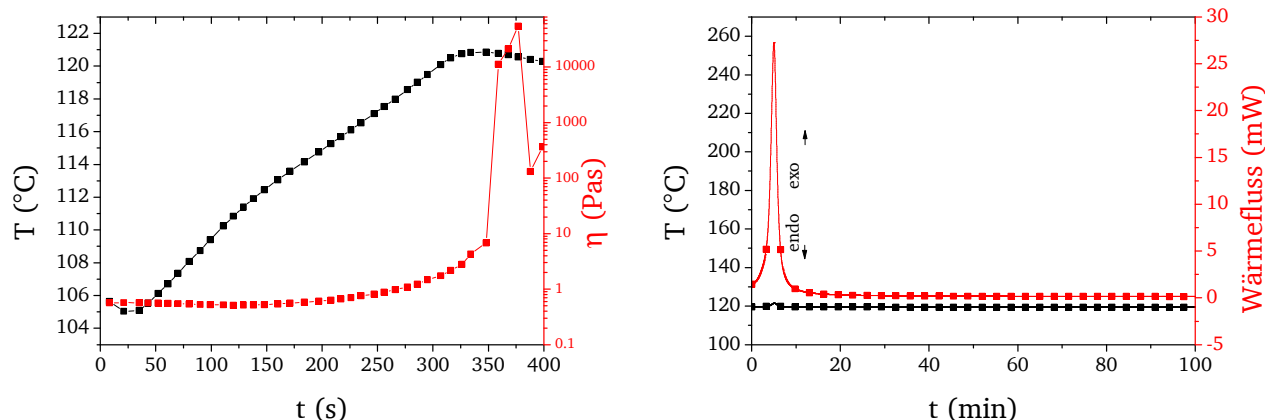


Abbildung 4.35: Links: Rheologiemessung der Epoxidharzformulierung **73/64** (2/1 (w/w)) + 5 Gew.-% $[\text{Zn}(\text{1CE2E4MeI})_2(\text{OCN})_2]$. Heizrate: 3 K/min, Deformation: 100%; Frequenz: 1 Hz. Rechts: Isotherme DSC-Messung der Epoxidharzformulierung **73/64** (2/1 (w/w)) mit $[\text{Zn}(\text{1CE2E4MeI})_2(\text{OCN})_2]$ bei 120°C. Spülgas: N_2 .

Die Rheologieuntersuchung des Epoxidharzsystems **73/64** (2/1 (w/w)) in Kombination mit $[\text{Zn}(\text{1CE2E4MeI})_2(\text{OCN})_2]$ zeigt, dass eine Gelierung bereits nach 61 Sekunden bei einer Temperatur von 120°C eintritt (Abbildung 4.35, links). Darüber hinaus ist zu erkennen, dass eine konstante Viskosität und damit verbunden eine gute Verarbeitung bei Temperaturen von weniger als 110°C besteht. Die DSC-Untersuchung bestätigt eine sehr schnelle Vernetzung des Harzsystems (Abbildung 4.35, rechts). Bereits nach fünf Minuten bei 120°C ist das Maximum der Enthalpie sowie nach 15 Minuten ein nahezu vollständiger Vernetzungsgrad erreicht. Da der Einsatz von anionischen Initiatoren zu einer besonders hohen Netzwerkdicke der gehärteten Epoxidharze führt, besitzt das mittels $[\text{Zn}(\text{1CE2E4MeI})_2(\text{OCN})_2]$ dargestellte Duomer **73/64** zwar eine äußerst hohe Glasübergangstemperatur von bis zu 300°C, jedoch auch eine sehr geringe Schlagzähigkeit (vgl. Tabelle 4.8, S. 84). Um das Duomer **73/64** auch für strukturelle Anwendungen einzusetzen, ist es daher notwendig, geeignete Modifikationen zur Verbesserung der Schlagzähigkeit durchzuführen, welche im folgenden Kapitel erläutert werden.

4.2.1. Modifizierung der hochtemperaturstabilen Epoxidharzformulierung

Die Epoxidharzformulierung aus **73/64** besitzt eine hohe Viskosität. Zudem hat sich bereits im vorherigen Kapitel gezeigt, dass die Modifikation einer Harzmatrix mit Hilfe von Thermoplasten zur Verbesserung der Schlagzähigkeit zu einer signifikant höheren Viskosität des Gesamtsystems im unvernetzten Zustand führt. Aus diesem Grund scheint es sinnvoll, die Formulierung **73/64** nur mit Hilfe von niedrig viskosen und reaktiven Kern/Schale-Polymeren zu modifizieren. Des Weiteren wurde bereits in Kapitel 4.1.3 festgestellt, dass ein Anteil von mindestens 9 Gew.-% Modifier nötig ist, um eine hinreichende Erhöhung der Schlagzähigkeit zu erzielen. In allen folgenden Formulierungen wurde aus diesem Grund ein Anteil von 9 Gew.-% Toughener verwendet. Die eingesetzten Toughener, die Eigenschaften

der Formulierungen sowie ihrer korrespondierenden Duomere sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst.

Tabelle 4.8: Zusammenfassung der in Kombination mit der Epoxidharzformulierung **73/64** (2/1 (w/w)) + 5 Gew.-% [Zn(1CE2E4Mel)₂(OCN)₂] eingesetzten Toughener, der Kennwerte der Formulierungen sowie ihrer resultierenden Duomere. In allen Fällen wurde ein Anteil von 9 Gew.-% Toughener verwendet.

Abkürzung	$\eta_{105^\circ\text{C}}$ / mPas	T_g / °C	$T_{g,\text{wet}}$ / °C	T_{onset} / °C	$T_{\text{onset,wet}}$ / °C	K_{IC} / MPa $\sqrt{\text{m}}$
RTM6 ^e (Referenz)	40 (120°C)	196	k.A.	160	k.A.	0,6
Ohne Additiv	295	302	289	290	273	0,28 ($\pm 0,03$)
POSS	1828	290	278	266	245	0,52 ($\pm 0,02$)
ABEP2240	950	287	279	269	251	0,55 ($\pm 0,09$)
ABEP5341	1274	294	256	273	268	0,48 ($\pm 0,04$)

Mittels Modifizierung mit reaktiven Kern / Schale-Polymeren wird die Schlagzähigkeit der Duomere signifikant erhöht, was jedoch mit einem Abfall der Glasübergangstemperatur sowie einem drastischen Anstieg der Viskosität der dazugehörigen Harzsysteme verbunden ist. Der Anstieg der Viskosität ist in allen Fällen so hoch, dass die Harzsysteme nicht mehr mittels LCM-Verfahren verarbeitet werden können. Allerdings ist eine Prepreg-Verarbeitung der Formulierungen weiterhin möglich.

Der Abfall der Glasübergangstemperatur im trockenen sowie feuchten Zustand ist durch die Reaktivität der peripheren Gruppen der Kern / Schale-Toughener zu verstehen. Zwischen den Oxiranfunktionen von ABEP2240 und ABEP5341 sowie den Hydroxygruppen von POSS finden Additions- beziehungsweise Copolymerisationen mit den Epoxidharzen **73** und **64** statt, sodass diese Modifier im Duomer kovalent gebunden sind. Es resultiert in jedem Fall eine T_g sowie eine T_{onset} (vgl. Abbildung 4.36).

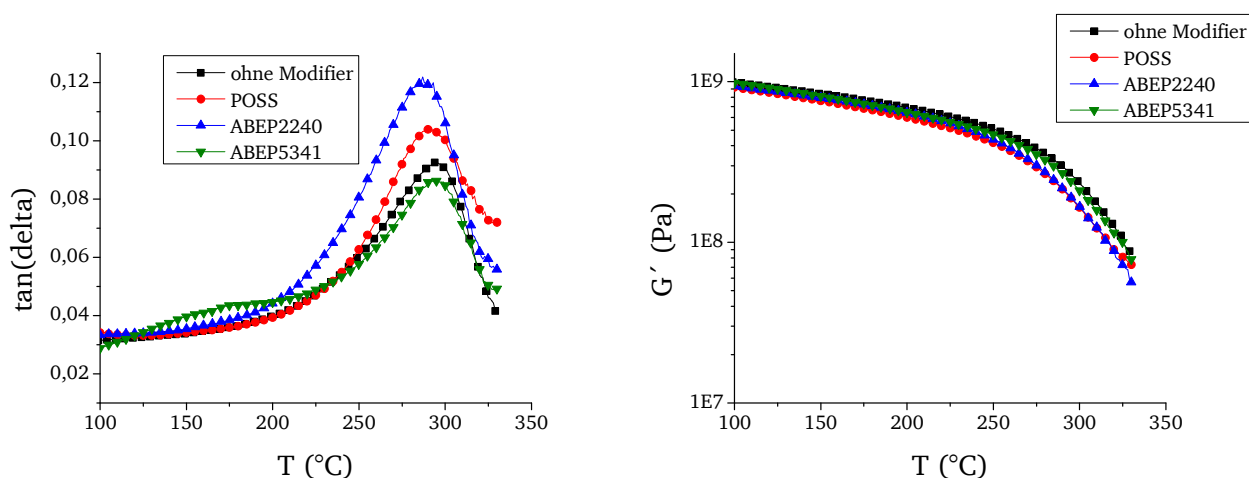


Abbildung 4.36: DMTA Spektren der Kern / Schale-Polymer-modifizierten Duomere, bestehend aus **73/64** (2/1 (w/w)) + 5 Gew.-% [Zn(1CE2E4Mel)₂(OCN)₂]. Links: $\tan(\delta)$, rechts: Speichermodul G' . Heizrate: 3 K/min; Deformation: 0,5 %.

Durch die Inkorporation dieser Modifier wird gleichzeitig die Netzwerkichte des resultierenden Duromersystems relativ zum unmodifizierten Duromer herabgesetzt, was mit einer Reduzierung der T_g einhergeht.

Um die Mechanismen der Schlagzähmodifizierung der gehärteten Materialien aus **73/64** (2/1 (w/w)) + 5 Gew.-% $[\text{Zn}(\text{1CE2E4MeI})_2(\text{OCN})_2]$ mit Hilfe der in Tabelle 4.8 gelisteten Toughener nachzuvollziehen, wurden REM-Untersuchungen auf der Bruchfläche der K_{IC} -Prüfkörper durchgeführt (Abbildung 4.37).

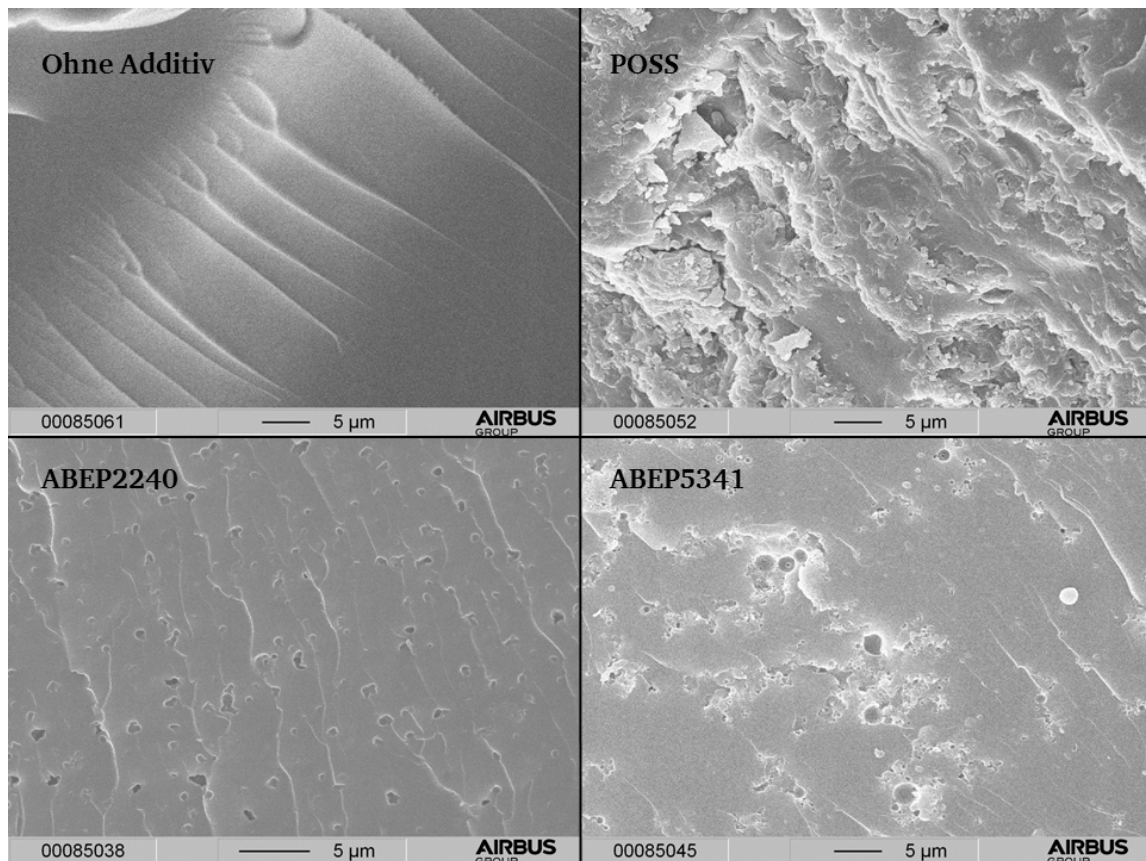


Abbildung 4.37: REM-Aufnahmen der Bruchfläche von K_{IC} -Prüfkörpern, bestehend aus **73/64** (2/1 (w/w)) + 5 Gew.-% $[\text{Zn}(\text{1CE2E4MeI})_2(\text{OCN})_2]$ in Kombination mit verschiedenen Toughenern: Oben links: Ohne Toughener, oben rechts: 9 Gew.-% POSS, unten links: 9 Gew.-% ABEP2240, unten rechts: 9 Gew.-% ABEP5341.

Das Duromer ohne Toughener zeigt eine sehr glatte Bruchfläche (Abbildung 4.37, oben links), was bedeutet, dass ein Riss ungehindert durch das Material fortschreiten kann. Dies steht wiederum in Korrelation zu den niedrigen K_{IC} -Werten aus Tabelle 4.8. Im Gegensatz dazu sind auf der Bruchfläche der mittels ABEP2240- sowie ABEP5341-modifizierten Duromere phasenseparierte Partikel zu erkennen, an denen die durch das gehärtete Harz fortschreitenden Risse gestoppt werden und teilweise Kehrseiten ausbilden. Die Schlagzähigkeit ist demnach deutlich höher als die des nicht modifizierten Duromers. Jedoch ist auch zu erkennen, dass die ABEP2240-Partikel (Abbildung 4.37, unten links) wesentlich homogener verteilt sind als die ABEP5341-Partikel (Abbildung 4.37, unten rechts). Das ABEP5341-modifizierte Material weist demnach Bereiche auf, in denen wenig bis kein Toughener vorhanden ist. Somit wird ein durch das Material fortschreitender Riss weniger gut

gestoppt oder umgeleitet. Die homogene Verteilung der ABEP2240-Partikel ermöglicht hingegen an jeder Stelle im Material einen Rissstopp respektive -Umleitung und besitzt folglich eine höhere Schlagzähigkeit. Darüber hinaus resultiert aus der homogenen Verteilung des Modifiers in der Duromermatrix ein kleinerer mittlerer Abstand sowie ein kleineres Volumen der Modifierphase als im ABEP5341-modifizierten Material, was wiederum zu einer vergleichbar höheren Schlagzähigkeit führt (vgl. Gleichung 1 und Gleichung 2, S. 14). Die Bruchfläche des POSS-modifizierten Duromers (Abbildung 4.37, oben rechts) weist keine phasenseparierten Partikel auf, jedoch ist die Bruchfläche im Gegensatz zu allen anderen betrachteten Bruchflächen sehr rau. Diese Rauigkeit kann auf eine Vielzahl an Rissumleitungen zurückgeführt werden, woraus eine sehr hohe plastische Deformation des Materials und daraus resultierend gute Schlagzähigkeit resultiert.^{33,44}

Auf der Grundlage der Formulierung der beiden kommerziell verfügbaren Epoxidharze **73** und **64** in Kombination mit dem latenten, nukleophilen Initiator $[\text{Zn}(\text{1CE2E4MeI})_2(\text{OCN})_2]$ wurden sehr schnell härtende aber gut zu verarbeitende Harzformulierungen dargestellt, die im resultierenden Duromer außergewöhnlich hohe Glasübergangstemperaturen aufweisen. Des Weiteren war es mit Hilfe der Modifizierung mit verschiedenen reaktiven Kern / Schale-Polymeren möglich, die Schlagzähigkeit der gehärteten spröden Epoxidharzformulierung signifikant zu erhöhen, sodass diese auch in strukturellen Anwendungen eingesetzt werden können. Jedoch wird die Viskosität der Gesamtformulierung durch die Modifizierung so sehr erhöht, dass der Einsatz in LCM-Verfahren nicht mehr möglich ist. Die Materialien können mittels Prepreg-Technologie verarbeitet werden.

Nichtsdestotrotz sind in der Literatur bisher keine Epoxidharzsysteme beschrieben, die im unvernetzten Zustand Viskositäten unter 1000 mPas besitzen, jedoch gleichzeitig im Duromer Glasübergangstemperaturen von bis zu 300°C sowie Schlagzähigkeiten von bis zu 0,55 MPa√m aufweisen.

4.3. Polyimid basierte interpenetrierende polymere Netzwerke

Vernetzbare oligomere Imide, besonders so genannte PETI-Harze (Phenylethynyl-terminierte Imide), zeichnen sich durch eine überdurchschnittlich gute mechanische Leistungsfähigkeit bei sehr hohen Temperaturen sowie einer unvergleichbar guten thermischen Langzeitbeständigkeit aus. Jedoch sind sie aufgrund der sehr hohen Schmelztemperaturen sowie Viskositäten äußerst schwer zu CFK-Materialien zu verarbeiten. Um dies zu ermöglichen, sind geeignete Modifikationen nötig.

Im Gegensatz zu Duromeren aus den erwähnten vernetzbaren oligomeren Imiden ist gerade die Schlagzähigkeit von gehärteten Cyanatesterharzen niedrig. Jedoch zeichnen sich Cyanatesterharze - genau wie ein Großteil der verfügbaren Epoxidharze - durch sehr gute Verarbeitungscharakteristika, wie niedrige Viskositäten beziehungsweise Erweichungstemperaturen aus.

Durch geschickte Kombinationen von Cyanatester- sowie Epoxidharzen mit vernetzbaren oligomeren Imiden sollten demnach Harzformulierungen resultieren, die gute Verarbeitungseigenschaften sowie im resultierenden Duromer gute mechanische und thermische Eigenschaften aufweisen.

Kommerziell erhältliche Harzformulierungen auf der Grundlage von Imid- und Cyanatesterharzen, welche im resultierenden Duromer interpenetrierende polymere Netzwerke ausbilden, sind heutzutage bereits unter dem Handelsnamen BT-Harze (Bismaleimid / Triazin) erhältlich. Da eine Copolymerisation zwischen Cyanatester- und Maleimidgruppen nicht direkt stattfindet, wird üblicherweise ein Phasenvermittler in der Form eines allylsubstituierten Bisphenol A zugesetzt.^{51, 84} In diesem Zusammenhang zeigten Hamerton und Barton^{51, 83}, dass 2,2'-Bis(3-allyl-4-cyanatodiphenyl)isopropyl **30** in der Lage ist, nach Schema 3.14 (S. 25) sowohl mit Cyanatesterfunktionen als auch mit Maleimidfunktionen über eine En-Diels-Alder-Reaktionsfolge zu reagieren und auf diese Weise die beiden Netzwerke im Duromer kovalent miteinander zu verbinden. Allerdings zeichnet sich der überwiegende Teil der heutzutage verfügbaren Bismaleimidharze durch eine erhöhte Toxizität im nicht-vernetzten Zustand aus, was deren kommerziellen Einsatz signifikant einschränkt. Vernetzbare oligomere Imide hingegen sind toxikologisch unbedenklich und stellen demnach eine vielversprechende Alternative zu Bismaleimidharzen dar.

Die Kombinationen von vernetzbaren oligomeren Imiden mit anderen hochtemperaturstabilen Harzen führt zu der Ausbildung von so genannten interpenetrierenden polymeren Netzwerken (engl.: „interpenetrating polymer networks“, IPN) im resultierenden Duromer. Einteilen lassen sich interpenetrierende polymere Netzwerke nach Mandal et al.¹⁴⁰ und Verma et al.¹⁴¹ in verschiedene Klassen, welche in Abbildung 4.38 dargestellt sind.

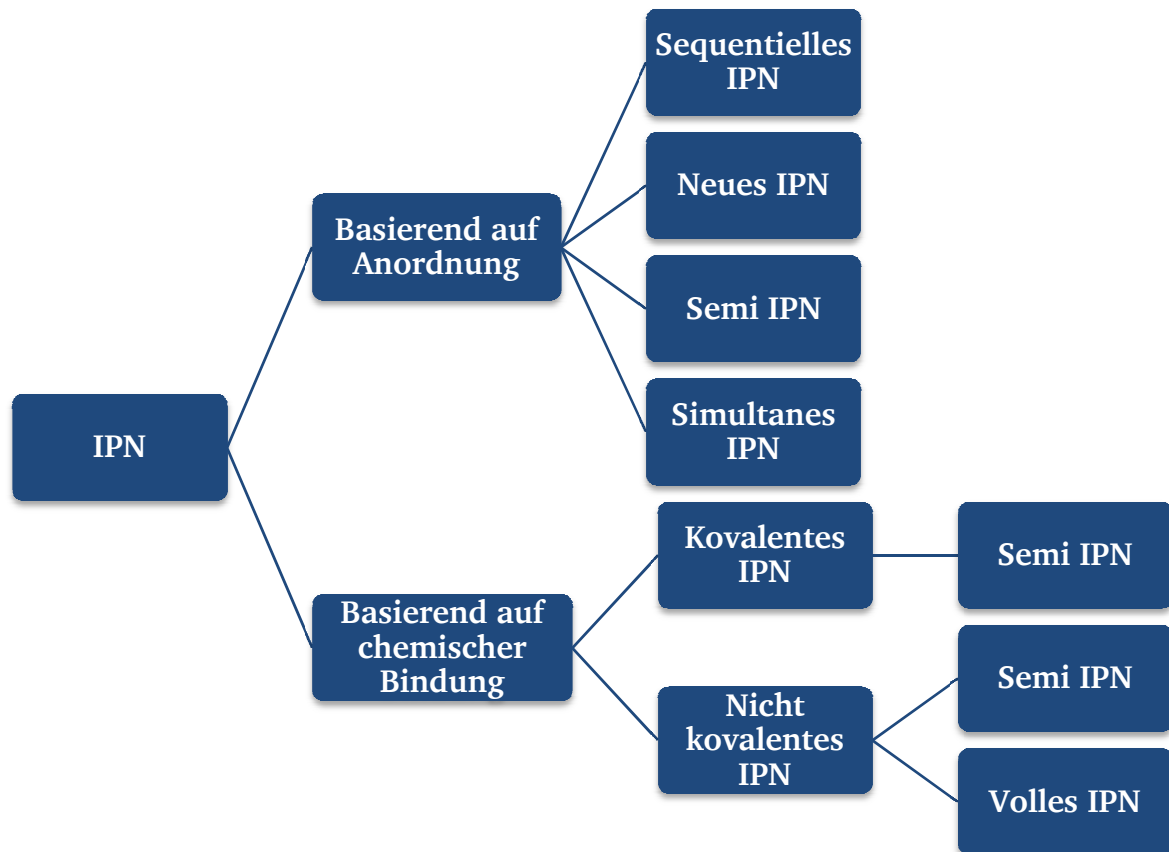


Abbildung 4.38: Darstellung der unterschiedlichen Formen interpenetrierender polymerer Netzwerke (IPN).¹⁴⁰

Mischt man zwei verschiedene Harzsysteme und vernetzt diese anschließend unabhängig voneinander, so erhält man zwei nicht-kovalent verknüpfte Netzwerke (vgl. Beispiel 1 in Abbildung 4.39), wobei die Eigenschaften des Gesamtsystems, wie beispielsweise Glasübergangstemperatur und Schlagzähigkeit, immer durch das Polymernetzwerk mit dem schwächsten Eigenschaftsprofil limitiert ist. Mittels Zugabe eines Phasenvermittlers, der in der Lage ist, mit beiden Harzsystemen nacheinander oder auch gleichzeitig zu reagieren, werden die beiden Netzwerke kovalent miteinander verknüpft und ein duromeres Netzwerk mit neuen Eigenschaften wird erzeugt (vgl. Beispiel 2 in Abbildung 4.39).

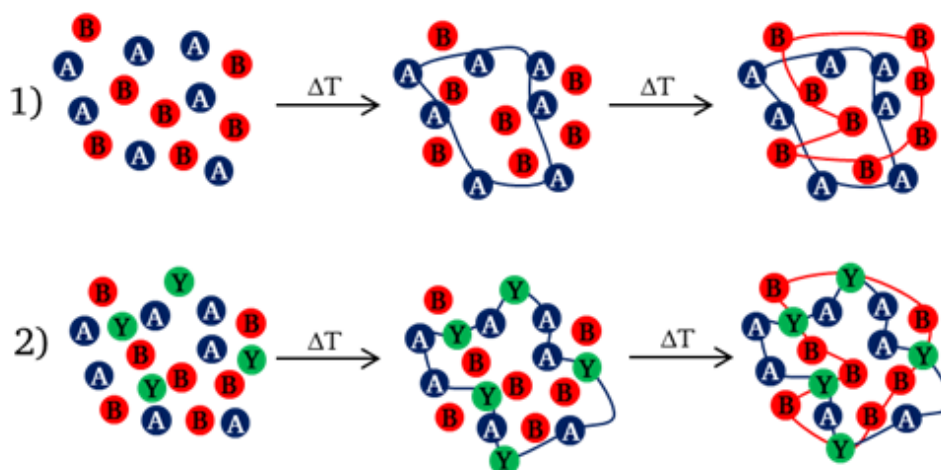


Abbildung 4.39: 1) Darstellung der Ausbildung eines nicht-kovalent verknüpften und sequentiell gebildeten IPN der Komponenten A und B und 2) eines kovalent verknüpften und sequentiell gebildeten IPN der Komponenten A und B sowie dem Phasenvermittler Y.

In Beispiel 1) in Abbildung 4.39 ist zu erkennen, dass die Komponenten A und B nach der Vernetzung zwar untereinander, jedoch nicht miteinander verknüpft sind, was dazu führt, dass das vernetzte Gesamtsystem die Eigenschaften beider Netzwerke besitzt. Beispielsweise kann ein solches Duromersystem zwei Glasübergangstemperaturen aufweisen, was dazu führt, dass eine geringe Temperaturstabilität der einen Komponente auch nach vollständiger Vernetzung im IPN erhalten bleibt. Man spricht in diesem Fall von einem sequentiellen nicht-kovalenten IPN. Beispiel 2) in Abbildung 4.39 zeigt, dass zunächst Komponente A mit dem Phasenvermittler Y reagiert und ein Netzwerk ausbildet. Anschließend findet die Vernetzung von Komponente B mit Y statt. B ist somit nach der vollständigen Vernetzung nicht direkt mit A, sondern über den Phasenvermittler Y mit A verknüpft. Auf diese Weise werden die negativen Eigenschaften von A durch die positiven Eigenschaften von B kompensiert und umgekehrt. Man spricht in diesem Fall auch von einem sequentiell kovalent verknüpften IPN.

Zur Übersichtlichkeit werden in den folgenden Kapiteln ungehärtete Harzmischungen als Harzformulierung oder Formulierung bezeichnet. Bilden diese Harzformulierungen durch sequentielle Vernetzungen per Definition interpenetrierende polymere Netzwerke, so wird der vernetzte Zustand dieser gehärteten Formulierungen als IPN (interpenetrierendes polymeres Netzwerk) oder auch als resultierendes Duomer bezeichnet.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Ausbildung von nicht-kovalenten IPN sowie kovalenten sequentiellen IPN unter Einsatz von geeigneten Phasenvermittlern, basierend auf Cyanatester- oder Epoxidharzen in Kombination mit unterschiedlich terminierten oligomeren Imiden beschrieben.

4.3.1. Interpenetrierende polymere Netzwerke basierend auf Cyanatesterharzen und PETI-Harzen

Die Kombination von vernetzbaren oligomeren Imiden basiert auf der Beobachtung, dass eine Reihe solcher Imidverbindungen (Abbildung 4.40) in dem Phenylnovolak Cyanatesterharz **66** löslich sind (vgl. Tabelle 4.9).

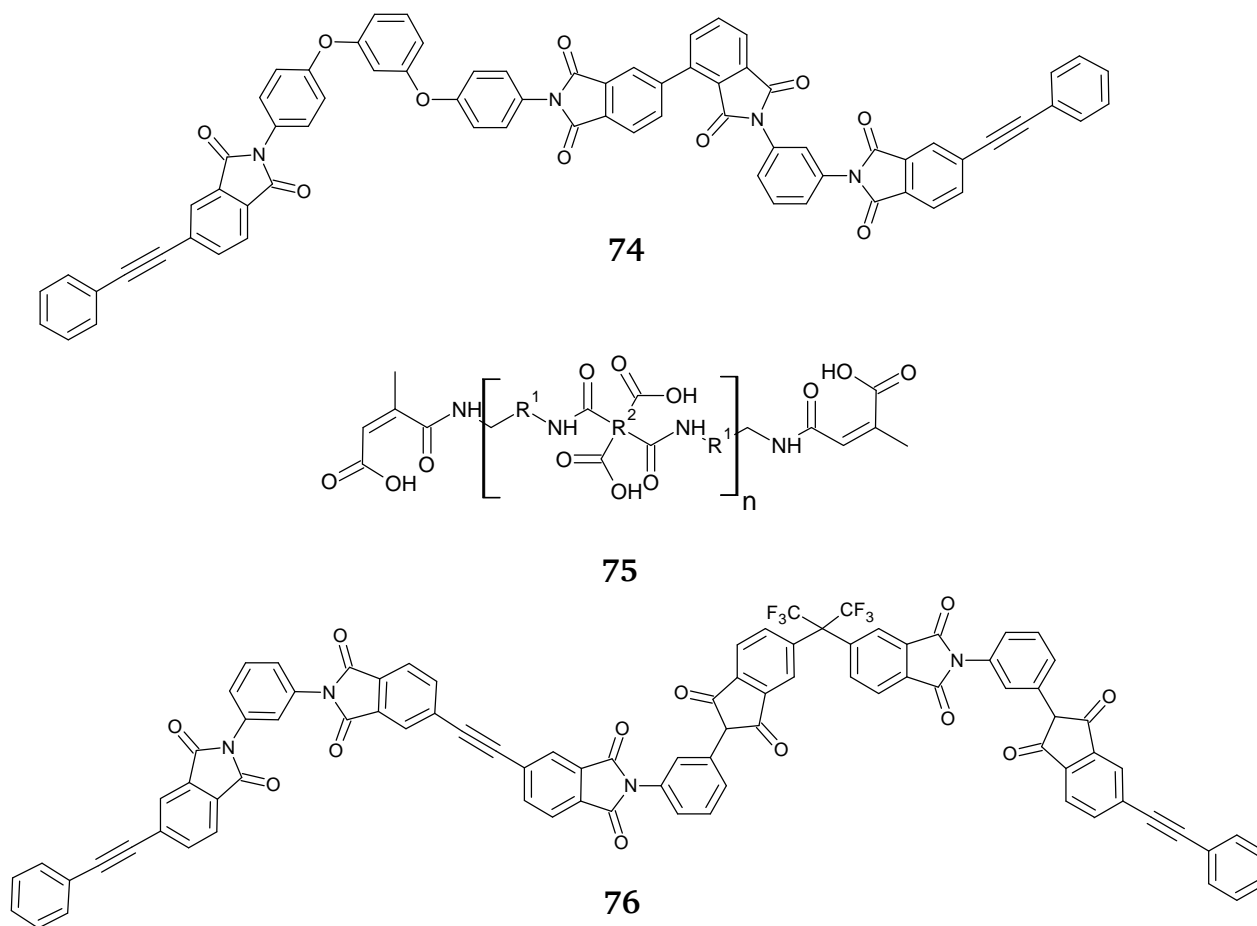
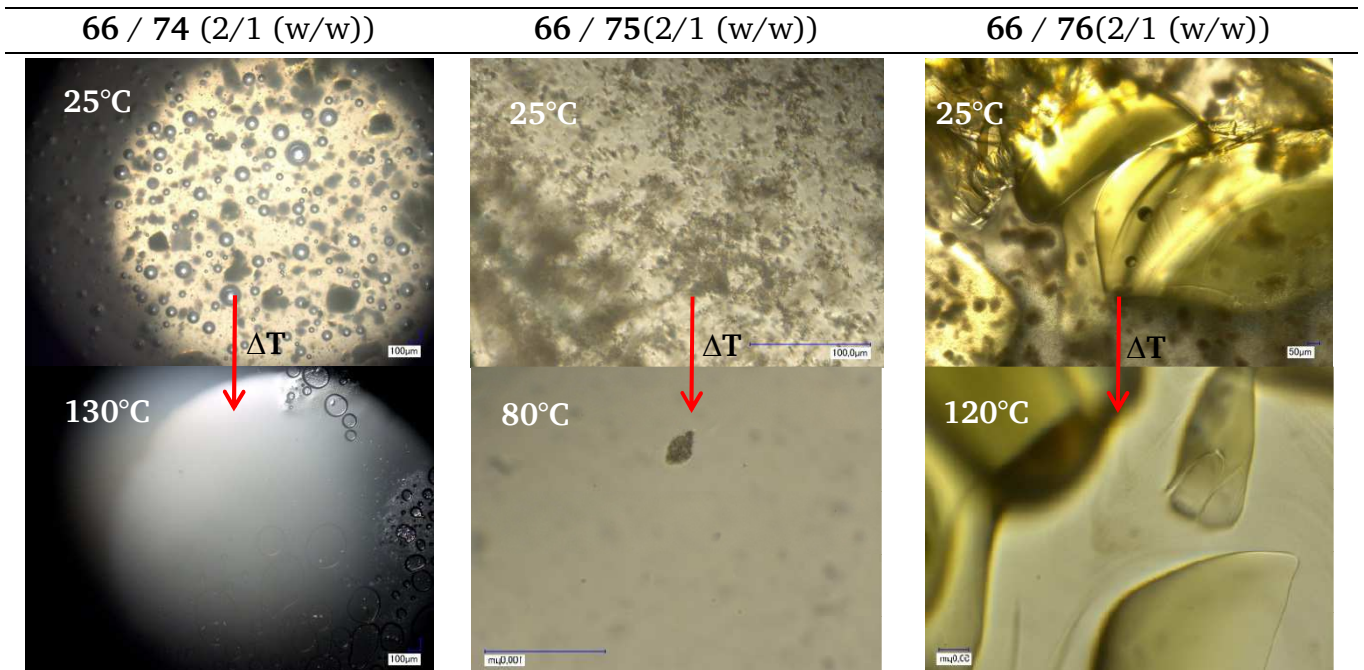


Abbildung 4.40: Molekulare Strukturformeln von APB-ODA-BPDA-PEPA **74**⁹⁸, Citraconsäure-terminiertes Imid **75**^h sowie PDA-FDA-EBPA-PEPA **76**^{142, 143}.

^h Die Zwischensegmente R¹ und R² des Imids **75** sind aufgrund von Geheimhaltungen seitens des Herstellers nicht bekannt.

Tabelle 4.9: Löslichkeitsuntersuchungen unter dem Lichtmikroskop der oligomeren Imide **74**, **75** und **76** (fest bei 25°C) im Cyanatesterharz **66** (flüssig bei 25°C). Heizrate: 2 K/min.



In Tabelle 4.9 ist zu erkennen, dass die Imide **74** und **75** gut im Cyanatesterharz **66** bei erhöhten Temperaturen löslich sind. Eine solche Löslichkeit ist die Voraussetzung für einen späteren Einsatz der Formulierung in LCM-Verfahren zur Darstellung von CFK-Strukturen. PDA-FDA-EBPA-PEPA **76** hingegen weist nur eine bedingte Löslichkeit bei Temperaturen von mehr als 120°C auf, was zu Komplikationen bei der Verarbeitung zu CFK-Strukturen führt. Zudem nimmt die Glasübergangstemperatur der gehärteten Formulierung von **76** mit **66** im Vergleich zu reinem gehärteten **66** stark ab (vgl. Abbildung 4.41). Die Qualität der Formulierungen, bestehend aus den Imiden in Abbildung 4.40 in Kombination mit dem Cyanatesterharz **66**, ist anhand der Glasübergangstemperaturen der resultierenden Duromere zu bewerten (Abbildung 4.41).

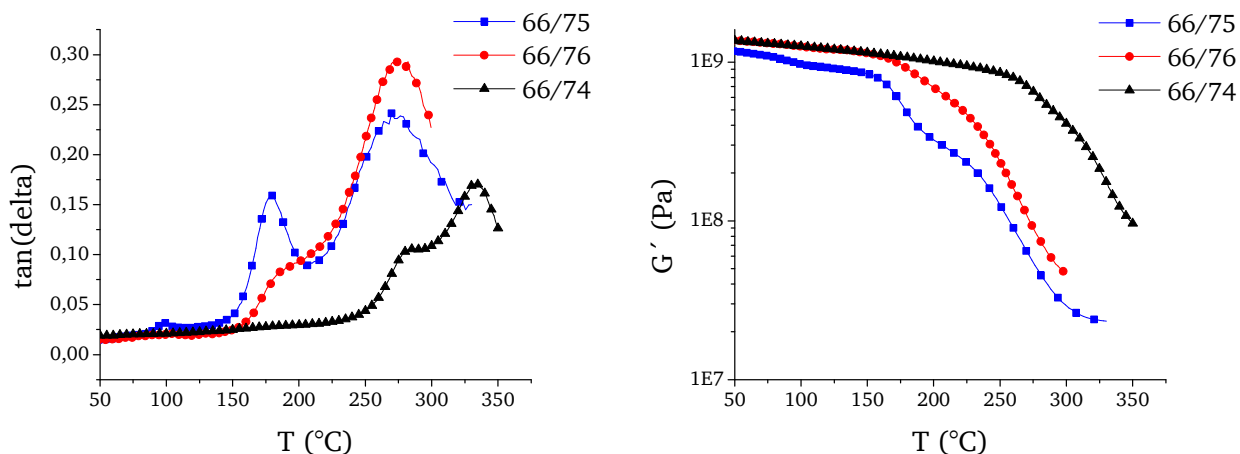


Abbildung 4.41: DMTA-Spektren der Duromere, bestehend aus Phenylnovolak Cyanatesterharz **66** in Kombination mit APB-ODA-BPDA-PEPA **74** (schwarz), Citraconsäure-terminiertem Imid **75** (blau) und PDA-FDA-EBPA-PEPA **76** (rot). In allen Fällen wurden 25 Gew.-% oligomeres Imid verwendet. Links: $\tan(\delta)$, rechts: Speichermodul G' . Heizrate: 3 K/min, Deformation: 0,05%, Frequenz: 1 Hz.

Die DMTA-Untersuchungen der Duromere aus **66** in Kombination mit **74**, **75** und **76** zeigen, dass alle Materialien zwei Glasübergangstemperaturen besitzen, was auf die Ausbildung von nicht-kovalent verknüpften IPN's hinweist. Darauf soll im Folgenden noch genauer eingegangen werden. Jedoch ist zunächst qualitativ festzuhalten, dass die Duromere aus **66/75** sowie **66/76** im Vergleich zu dem Duromer **66/74** einen enormen Verlust der Speichermodule G' bei Temperaturen unter 250°C aufweisen. Aus diesem Grund scheinen diese Formulierungen nicht geeignet für Hochtemperaturanwendungen. Im Fall des Citraconsäure-terminierten Imids **75** ist der starke Verlust der Glasübergangstemperatur auf die niedrige Konzentration an Triazingruppen im vernetzten Zustand zurückzuführen. Da das Oligomer **75** nicht in der Imid- beziehungsweise Anhydridform vor der Vernetzung vorliegt, sondern noch in der freien Säureform, sind die Hydroxygruppen in der Lage, über eine nukleophile Addition mit Cyanatestergruppen Iminocarbonat **15** zu bilden.

Aufgrund der starken Abnahme der T_g der gehärteten Harzformulierungen aus **66/75** sowie **66/76** wurden alle weiteren Untersuchungen an der Harzformulierung **66/74** durchgeführt.

Die Vernetzung der Harzformulierung, bestehend aus Cyanatesterharz **66** sowie APB-ODA-BPDA-PEPA **74** wurde mittels DSC untersucht und ist vergleichend zu der Vernetzung von reinem **66** in Abbildung 4.42 dargestellt.

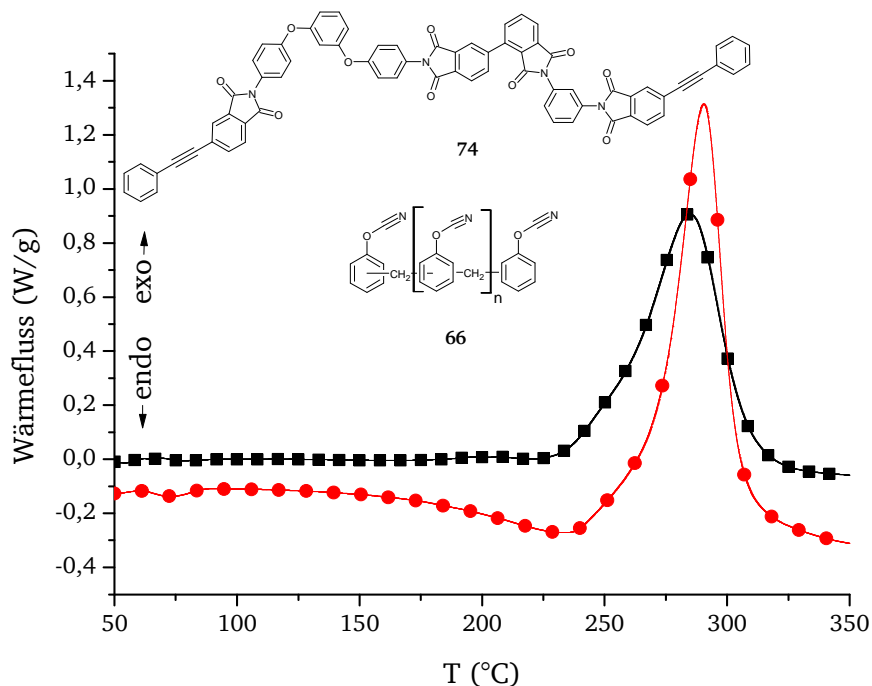


Abbildung 4.42: Schwarz: DSC-Spektrum einer Formulierung aus Phenylnovolak Cyanatesterharz **66** und APB-ODA-BPDA-PEPA **74** (1/0,2 (w/w)); Rot: DSC-Spektrum von Phenylnovolak Cyanatesterharz **66**. Heizrate: 5 K/min, Spülgas: N₂.

Der Beginn der Vernetzung entspricht $T_{\Delta H, \text{onset}}$ und liegt bei reinem **66** sowie bei der Formulierung aus **66** und **74** bei circa 230°C. Auch die Temperatur bei maximaler Enthalpie $T_{\Delta H, \text{max}}$ ist bei reinem **66** sowie dessen Formulierung mit **74** gleich bei circa 285°C. Daraus folgt, dass die beobachtete Reaktionsenthalpie zwischen 230°C und 340°C der Formulierung **66/74** auf die Cyclotrimerisierung der Cyanatestergruppen von **66** unter Bildung eines Polytriazinnetzwerkes zurückzuführen ist. Diese Vernetzung wird durch die aus dem Herstellungsprozess zurückgebliebenen Hydroxygruppen sowie Verunreinigungen des Cyanatesterharzes **66** initiiert.^{50, 62} Die Formulierung wurde gemäß des in Kapitel 6.4.6 beschriebenen Cyclus bei 250°C gehärtet. Das erhaltene Duromer wurde erneut mittels DSC untersucht und die Ergebnisse mit dem DSC-Spektrum von reinem APB-ODA-BPDA-PEPA **74** verglichen (Abbildung 4.43).

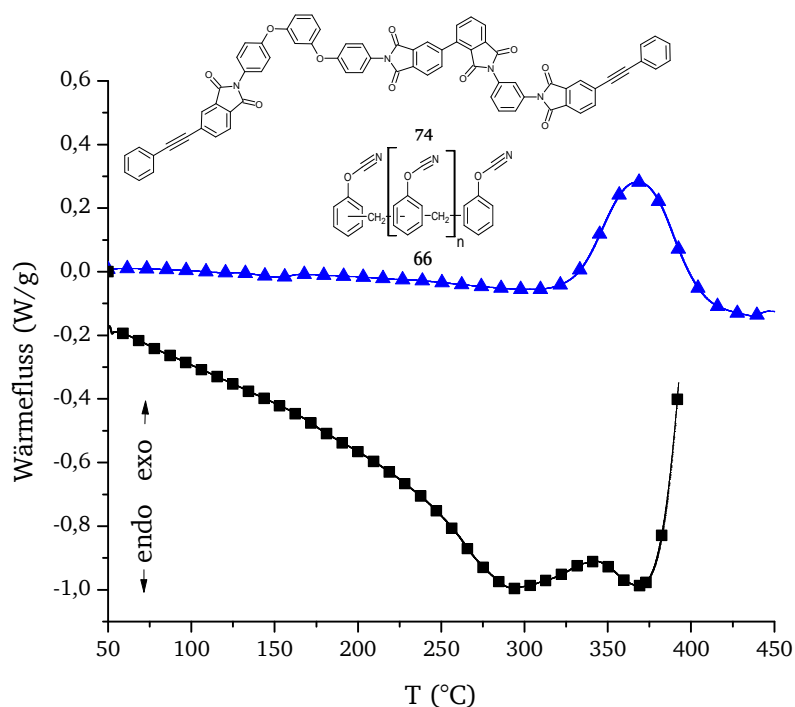


Abbildung 4.43: Schwarz: DSC-Spektrum einer bei 250°C gehärteten Formulierung aus Phenylnovolak Cyanatesterharz **66** und APB-ODA-BPDA-PEPA **74** (1/0,2 (w/w)). Blau: DSC-Spektrum von reinem APB-ODA-BPDA-PEPA **74**. Heizrate: 5 K/min, Spülgas: N₂.

In Abbildung 4.43 ist zu erkennen, dass $T_{\Delta H, \text{onset}}$ sowie $T_{\Delta H, \text{max}}$ von dem bei 250°C gehärteten Duromer aus **66** und **74** gleich $T_{\Delta H, \text{onset}}$ sowie $T_{\Delta H, \text{max}}$ von reinem APB-ODA-BPDA-PEPA **74** entsprechen. Daraus wird geschlossen, dass die beobachtete Nachvernetzung im Temperaturbereich von 300°C bis 360°C der Ethin-Ethin-Addition der Phenylethinylfunktionen nach Schema 3.17 (S. 31) entspricht. Zudem ist bei einer Temperatur von 375°C eine bereits einsetzende Degradation des Materials - bestehend aus **66** und **74** - zu beobachten (schwarzer Graph in Abbildung 4.43), weshalb die DSC-Messung bei 400°C gestoppt wurde.

Des Weiteren ist auffällig, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der Reaktionsenthalpie der Formulierung aus **66/74** im Temperaturbereich von 230°C bis 320°C und dem Gewichtsanteil von APB-ODA-BPDA-PEPA **74** besteht (Abbildung 4.44).

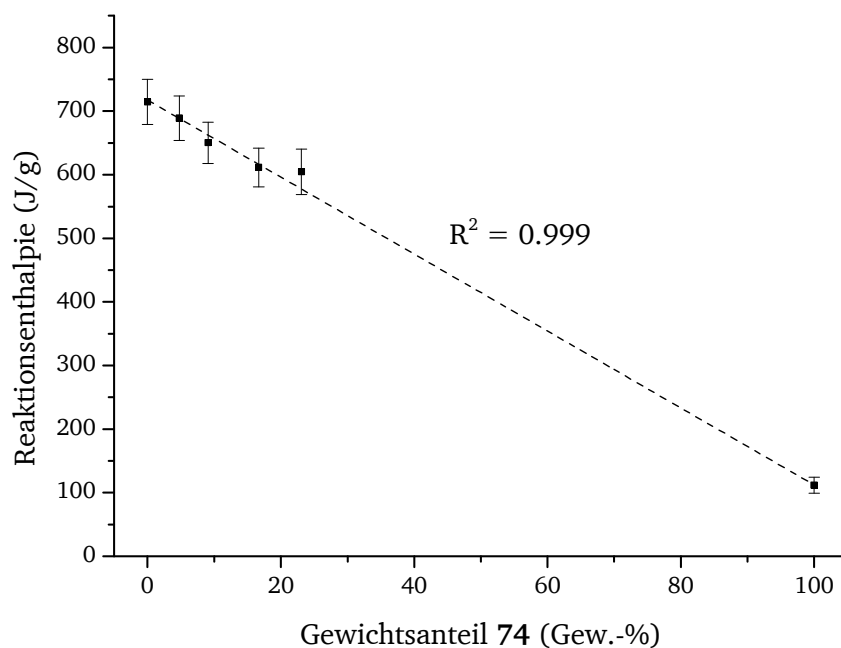


Abbildung 4.44: Abhängigkeit der Reaktionsenthalpie der Harzformulierung, bestehend aus **66** und **74** vom Gewichtsanteil von APB-ODA-BPDA-PEPA **74**, gemessen mit DSC (Heizrate: 5 K/min, Spülgas: N₂).

Diese lineare Abhängigkeit der Reaktionsenthalpie vom Imidanteil zeigt, dass keine kovalente Bindung zwischen dem Cyanatesterharz **66** und dem Phenylethynyl-terminierten Imid **74** im Duromer ausgebildet wird, sondern eher eine sequentielle Homopolymerisation der beiden Komponenten innerhalb der Formulierung unter Bildung eines nicht kovalent verknüpften IPN stattfindet. Dies kann auch mit Hilfe von DMTA-Untersuchungen der bei 250°C gehärteten sowie der bei 300°C nachgehärteten Duromere nachgewiesen werden (Abbildung 4.45).

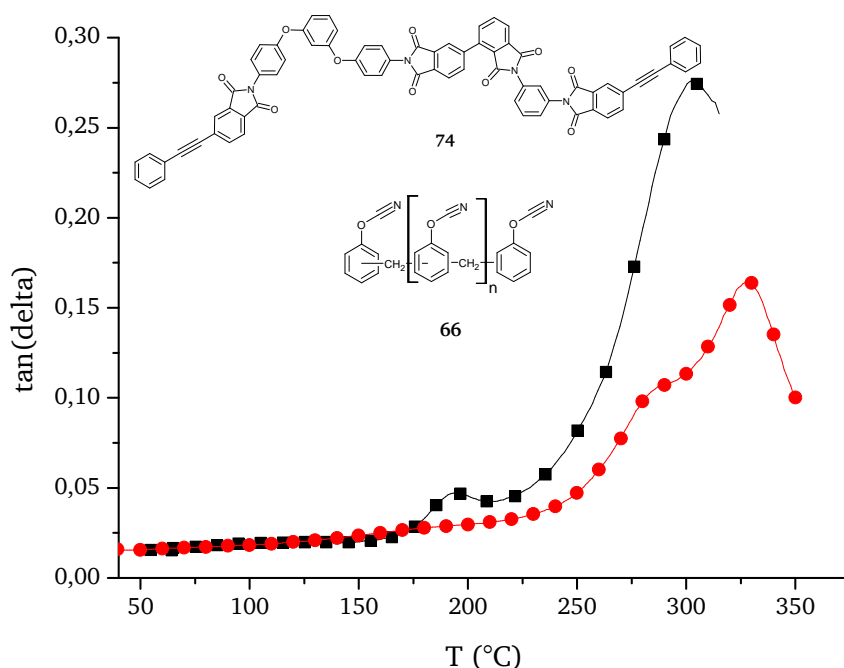


Abbildung 4.45: $\tan(\delta)$ -Kurven der DMTA-Spektren eines bei 250°C gehärteten Duromers aus **66/74** (1/0,2 (w/w)) (schwarz) sowie eines bei 300°C getemperten Duromers aus **66/74** (1/0,2 (w/w)) (rot). Heizrate: 3 K/min, Deformation: 0,05%, Frequenz: 1Hz.

Anhand der Abbildung 4.45 ist zu erkennen, dass das Duromer aus dem Cyanatesterharz **66** und dem PETI-Harz **74** zwei Glasübergangstemperaturen besitzt. Dabei ist vor dem Nachhärten eine T_g im Bereich von 175°C bis 210°C zu beobachten (schwarzer Graph, Abbildung 4.45), welche dem Schmelzbereich von reinem APB-ODA-BPDA-PEPA **74** zugeordnet wird. In Kombination mit den Erkenntnissen aus den DSC-Untersuchungen wird infolgedessen das zweite Maximum bei circa 305°C der bei 250°C gehärteten Harzformulierung (schwarzer Graph, Abbildung 4.45) der Glasübergangstemperatur des Polytriazinnetzwerks zugeordnet. Nach dem Tempern bei 300°C weist das Duromer aus **66/74** erneut zwei T_g 's auf (roter Graph, Abbildung 4.45), welche jedoch bei wesentlich höheren Temperaturen liegen und demnach der Glasübergangstemperatur des Polytriazinnetzwerks sowie der Glasübergangstemperatur des vernetzten APB-ODA-BPDA-PEPA **74** zugeordnet werden.

Wird zu der Formulierung, bestehend aus **66** und **74** ein Phasenvermittler zugegeben, der in der Lage ist, mit Cyanatester- und Phenylethynylfunktionen über verschiedene Mechanismen, welche im Folgenden erläutert werden, additiv zu reagieren, so ist es möglich die voneinander getrennten duromeren Netzwerke zu einem gemeinsamen Netzwerk zu verknüpfen und auf diese Weise ein Duromer mit neuen Eigenschaften zu bilden. In Anlehnung an die Erkenntnisse aus den Studien der BT-Harzsysteme kann ein solcher Phasenvermittler in der Form des kommerziell verfügbaren 2,2'-Diallylbisphenol A (DABPA) **35** (siehe Abbildung 3.3,

S. 25) eingesetzt werden. In Abbildung 4.46 ist exemplarisch ein DSC-Spektrum einer Harzformulierung von **66/74** in Kombination mit DABPA **35** vergleichend mit dem DSC-Spektrum des reinen Cyanatesterharzes **66** dargestellt.

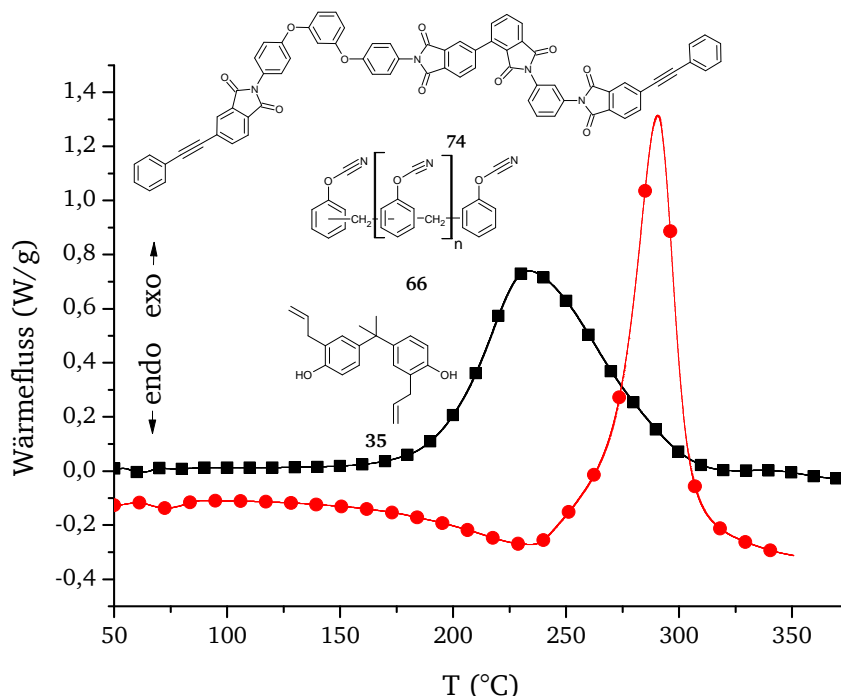


Abbildung 4.46: Schwarz: DSC-Spektrum einer nicht gehärteten Formulierung aus Phenylnovolak Cyanatesterharz **66** und APB-ODA-BPDA-PEPA **74** (1/0,2 (w/w)) mit 4 Gew.-% DABPA **35**; Rot: DSC-Spektrum von reinem Phenylnovolak Cyanatesterharz **66**. Heizrate: 5 K/min, Spülgas: N₂.

Verglichen mit reinem Cyanatesterharz **66** ist in Abbildung 4.46 deutlich zu erkennen, dass $T_{\Delta H, \text{onset}}$ sowie $T_{\Delta H, \text{max}}$ der mit DABPA **35** gehärteten Harzformulierung um 50°C niedriger sind. Die Hydroxygruppen von DABPA **35** reagieren mittels nukleophiler Addition mit den Cyanatestergruppen von **66** zu Iminocarbonat **15**, welche wiederum die Triazinbildung katalysieren (vgl. Schema 3.7, S. 16). DABPA **35** agiert demnach als Katalysator für Vernetzung des Cyanatesterharzes **66** und senkt auf diese Weise die Härtungstemperatur. Auch in diesem Fall wurde die Harzformulierung aus **66/74** mit DABPA **35** nach dem in Kapitel 6.4.7 beschriebenen Cyclus bei 250°C gehärtet und das resultierende Duomer nochmals mittels DSC untersucht sowie mit reinem APB-ODA-BPDA-PEPA **74** verglichen (Abbildung 4.47).

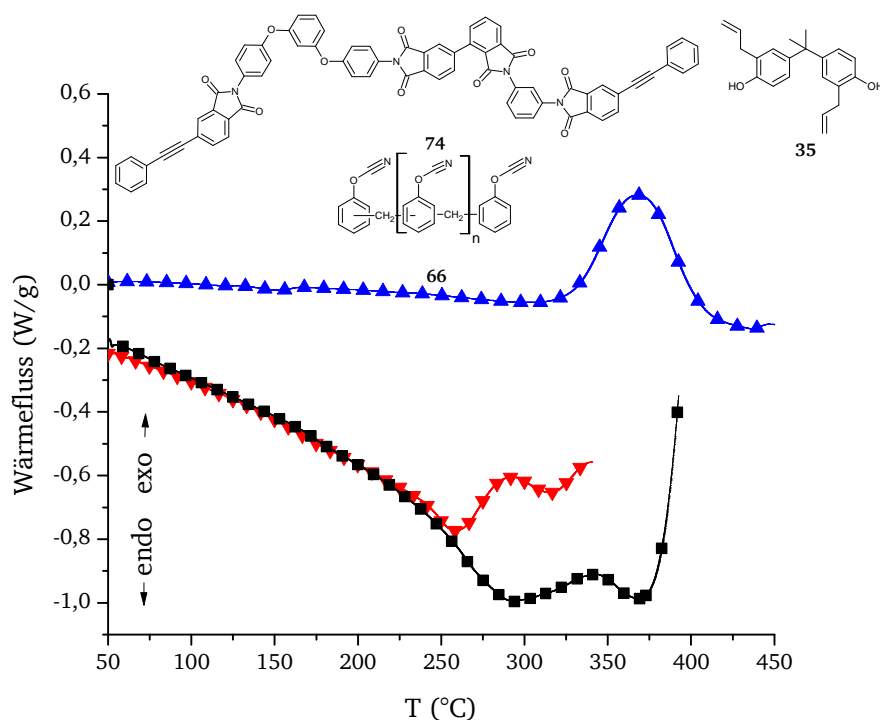
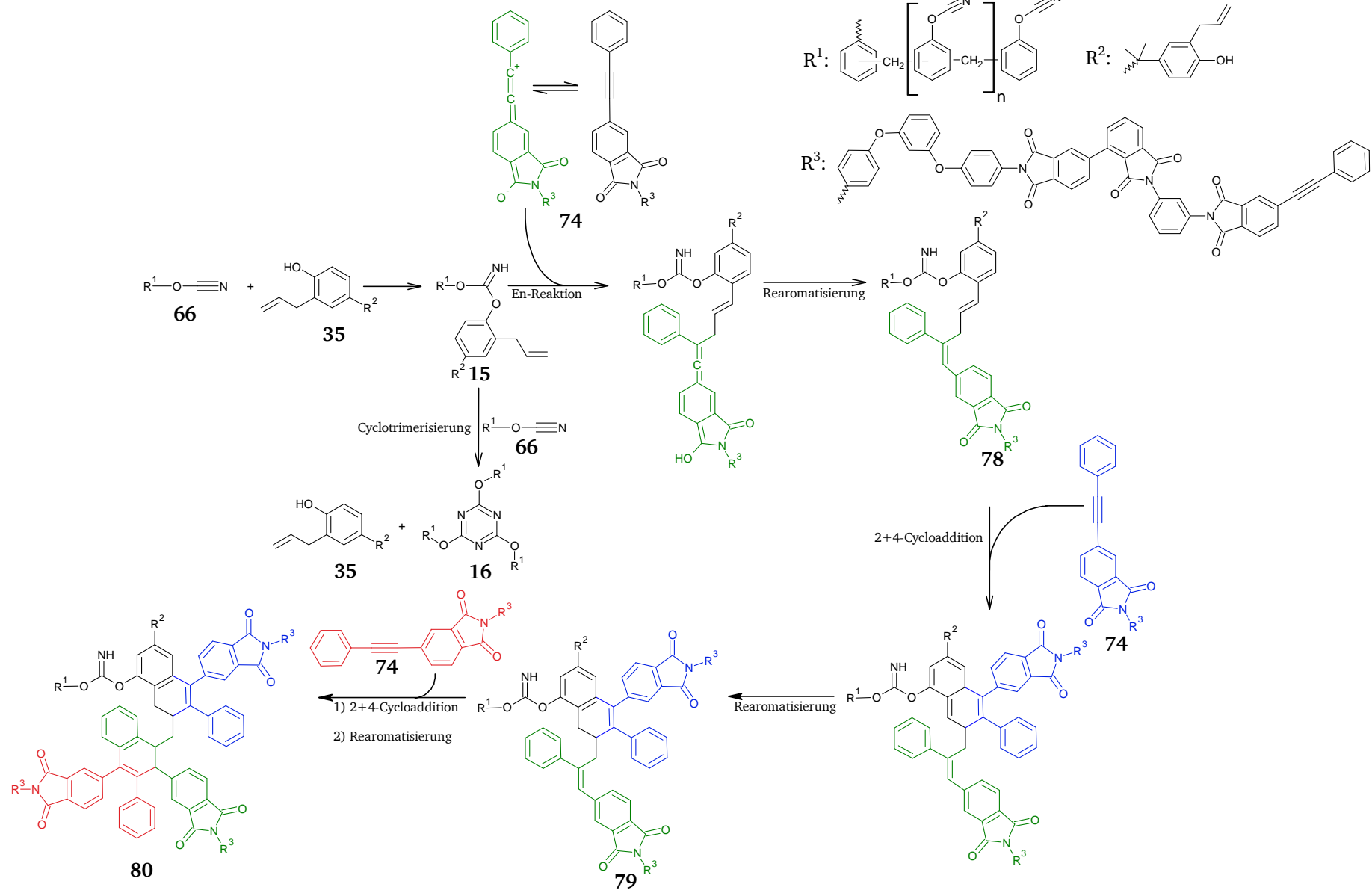


Abbildung 4.47: Rot: DSC-Spektrum einer bei 250°C gehärteten Formulierung aus Phenylnovolak Cyanatesterharz **66** und APB-ODA-BPDA-PEPA **74** (1/0,2 (w/w)) mit 4 Gew.-% DABPA **35**. Schwarz: DSC-Spektrum einer bei 250°C gehärteten Formulierung aus Phenylnovolak Cyanatesterharz **66** und APB-ODA-BPDA-PEPA **74** (1/0,2 (w/w)). Blau: DSC-Spektrum von reinem APB-ODA-BPDA-PEPA **74**. Heizrate: 5 K/min, Spülgas: N₂.

Das DSC-Spektrum des Duromers aus **66/74** mit DABPA **35** zeigt zwei Signale, wobei das erste bei $T_{\Delta H, \text{onset}} \sim 255^\circ\text{C}$ und das zweite bei $T_{\Delta H, \text{onset}} \sim 320^\circ\text{C}$ startet (roter Graph, Abbildung 4.47). Verglichen mit der Polymerisation von reinem APB-ODA-BPDA-PEPA **74** (blauer Graph, Abbildung 4.47) sowie des Duromers aus **66/74** (schwarzer Graph, Abbildung 4.47) ist das zweite Signal der Vernetzung der Formulierung **66/74/35** um $\sim 35^\circ\text{C}$ erniedrigt, was auf eine sich von der klassischen Ethin-Ethin-Addition kommerzieller PETI-Harze unterscheidende Vernetzungsreaktion hinweist.¹⁰⁶

Betrachtet man in diesem Zusammenhang die Phenylethynylfunktion von APB-ODA-BPDA-PEPA **74** als elektrophile Gruppe, ähnlich der Maleimidgruppe der Bismaleimide, so können plausible Reaktionen der Allylfunktionen von DABPA **35** und den Phenylethynylfunktionen von **74** bei erhöhten Temperaturen (Abbildung 4.47) in Anlehnung an den experimentell nachgewiesenen Reaktionsmechanismus von Hamerton und Barton^{51, 83} ablaufen. Der Mechanismus dieser Reaktionsfolge ist in Schema 4.7 postuliert.



Schema 4.7: Postulierter Mechanismus der Vernetzungsreaktion Phenylnovolak Cyanatesterharz **66** und APB-ODA-BPDA-PEPA **74** mit 2,2'-Diallylbisphenol A **35**.

Der erste Schritt des postulierten Mechanismus in Schema 4.7 ist die Bildung von Triazin **16** initiiert durch die Bildung von Iminocarbonat **15** mittels nukleophiler Addition von DABPA **35** an **66** unter der Rückbildung von **35**. Der nächste plausible Schritt ist eine En-Reaktion zwischen der Allylfunktion von DABPA **35** und der Phenylethinylfunktion des Imids **74**. Dabei ist zu beachten, dass die Elektrophilie der Phthalimidgruppe von **74** zu einem Mesomerie-stabilisierten Elektronenmangel an der Phenylethinylfunktion führt, welcher in Schema 4.7 illustriert ist. Die Energie des LUMO („lowest unoccupied molecular orbital“) der π -Bindung der Phenylethynylgruppe in **74** wird auf diese Weise herabgesetzt, sodass diese als enophiler Reaktionspartner und die Allylfunktion von **35** als En-Reaktionspartner im Laufe der En-Reaktion agiert. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass der elektrophile Charakter der Phthalimidgruppe bereits in organischen Halbleitersystemen zur energetischen Verschiebung der HOMO-LUMO-Bandlücken genutzt wird.¹⁴⁴⁻¹⁴⁷

Nach der En-Reaktion folgt eine stabilisierende Rearomatisierung unter Bildung der Divinylmethylenspezies **78**. An das Addukt **78** wird anschließend über eine Diels-Alder-Reaktion eine weitere Phenylethinylfunktion addiert. Auch in diesem Fall setzt der elektrophile Charakter der Phthalimidgruppe die Energie des LUMO der π -Bindung an der Phenylethinylfunktion von **74** herab, sodass dieses als Dienophil und das Addukt **78** als Dien agiert.

Durch erneute stabilisierende Rearomatisierung wird das polyaromatische Produkt **79** gebildet. Eine erneute 2+4-Cycloaddition und stabilisierende Rearomatisierung führt zum polyaromatischen Produkt **80**.

Im Zuge der hier postulierten Reaktionsfolge muss beachtet werden, dass En-Reaktionen generell sehr hohe Aktivierungsenergien aufweisen und darüber hinaus in der Literatur¹⁴⁸ nachgewiesen wurde, dass im speziellen Fall von Ethinyl als Enophil eine sehr hohe Aktivierungsenergie für den Ablauf der En-Reaktion nötig ist. Ein Grund für diese hohen Aktivierungsenergien ist auf den nicht vorhandenen Energiegewinn aus der Knüpfung neuer chemischer Bindungen zurückzuführen: Im Laufe der En-Reaktion werden eine σ -Bindung und zwei π -Bindungen aufgelöst, woraus wiederum eine σ -Bindung und zwei π -Bindungen neu entstehen. Dagegen werden in der darauffolgenden 2+4-Cycloaddition zwei π -Bindungen aufgelöst, woraus zwei σ -Bindungen neu gebildet werden, was einen Energiegewinn und folglich eine enorme Triebkraft der Diels-Alder-Reaktion bedeutet.¹⁴⁹ Energetisch betrachtet folgt daraus, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktionsfolge die En-Reaktion ist, was wiederum dazu führt, dass die postulierte En-Diels-Alder-Reaktionsfolge nur bei hohen Temperaturen stattfindet.

Ähnliche Reaktionen zu der beschriebenen En-Diels-Alder-Reaktionsfolge sind in der Literatur bisher nur am Beispiel der BT-Harze zwischen einer allylischen π -Bindung und der π -Bindung der Maleimidgruppe exakt beschrieben.^{51, 83} Daneben sind in der Literatur Rhodium-katalysierte CH-Aktivierungen an vinylischen π -Bindungen mit anschließender Cycloaddition an Phenylethynyl- π -Bindungen¹⁵⁰ sowie ebenfalls Übergangsmetall-katalysierte Cycloadditionen zwischen aromatischen- und Phenylethynyl- π -Bindungen^{151, 152} zu finden. Die in dieser Arbeit postulierte En-Diels-Alder-Reaktionsfolge zwischen der allylischen π -Bindung und der Phenylethynyl- π -Bindung ist in dieser Form bisher nicht in der Literatur beschrieben.

Vor dem Hintergrund des postulierten Mechanismus aus Schema 4.7 wird das erste Signal des DSC-Spektrums der gehärteten Formulierung aus **66/74/35** (roter Graph, Abbildung 4.47) bei $\sim 255^\circ\text{C}$ auf die En-Reaktion zwischen den Allylfunktionen von DABPA **35** und den Phenylethinylfunktionen des Imids **74** sowie anschließender stabilisierender Rearomatisierung zurückgeführt. Das zweite Signal bei $\sim 320^\circ\text{C}$ kann infolgedessen entweder auf die Addition von zwei weiteren Phenylethynyl-terminierten Imiden **74** an die Divinylmethylenspezies **78** über 2+4-Cycloadditionen und darauffolgenden Rearomatisierungen unter Bildung des Produktes **80** oder auf die Vernetzung von überschüssigem **74** über eine klassische Ethin-Ethin-Addition zurückgeführt werden.

Auf diese Weise fungiert DABPA **35** sowohl als Katalysator für die Triazinbildung als auch als Phasenvermittler zwischen dem Polytriazinnetzwerk und dem Polyimidnetzwerk, was wiederum mit Hilfe von DMTA-Untersuchungen der bei 250°C gehärteten sowie der bei 300°C getemperten Duomere, bestehend aus **66/74/35**, nachgewiesen wird (Abbildung 4.48).

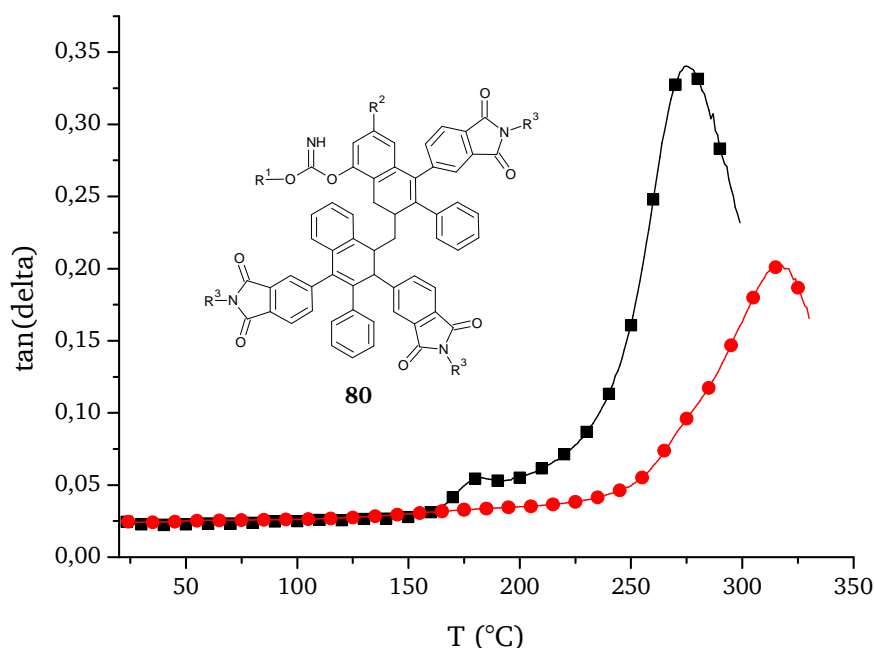


Abbildung 4.48: DMTA-Spektren eines bei 250°C gehärteten Duomers aus **66/74** (1/0,2 (w/w)) mit 4 Gew.-% DABPA **35** (schwarz) sowie eines bei 300°C getemperten Duomers aus **66/74** (1/0,2 (w/w)) mit 4 Gew.-% DABPA **35** (rot). Heizrate: 3 K/min, Deformation: 0,05%, Frequenz: 1 Hz.

Nach der Vernetzung bei 250°C weist die bei 250°C gehärtete Formulierung aus **66/74/35** zwei T_g 's auf (schwarzer Graph, Abbildung 4.48). Dabei ist die erste T_g in einem Bereich von 175°C bis 200°C zu finden, was auf den Schmelzbereich von nicht-umgesetzten APB-ODA-BPDA-PEPA **74** zurückgeführt wird. Somit liegt **74** nach der Vernetzung bei 250°C im Polytriazinnetzwerk frei verteilt vor. Des Weiteren ist das zweite Maximum der schwarzen Kurve in Abbildung 4.48 bei einer im Vergleich zur gehärteten Formulierung aus **66/74** marginal niedrigeren Temperatur zu finden. Da die Hydroxygruppen von DABPA **35** mit den

Cyanatesterfunktionen von **66** Iminocarbonat **15** bilden, wird die Anzahl an Triazinfunktionen im Duromer herabgesetzt, was zu einer geringeren Netzwerkdichte und somit zu einer niedrigeren T_g führt.

Nach dem Tempern der gehärteten Formulierung aus **66/74/35** bei 300°C ist nur noch ein Maximum der $\tan(\delta)$ -Funktion bei circa 320°C zu beobachten (roter Graph, Abbildung 4.48). Da davon ausgegangen wird, dass während der Härtung bei 250°C die Addition der Hydroxygruppen des DABPA **35** an die Cyanatestergruppen von **66** vollständig ist, laufen während des Temperns bei 300°C ausschließlich En-Diels-Alder-Reaktionen nach Schema 4.7 zwischen den Allylgruppen von **35** und den Phenylethynylgruppen von **74** ab. Auf diese Weise wird ein verknüpftes Netzwerk mit einer verbleibenden Glasübergangstemperatur ausgebildet.

Der Einsatz des Phasenvermittlers DABPA **35** wird auch anhand des Unterschieds der Morphologie der Bruchfläche des Duromers aus **66/74** und des Duromers aus **66/74/35** detektiert. Abbildung 4.49 zeigt in diesem Zusammenhang die Bruchfläche einer bei 250°C gehärteten (oben links, Mitte, rechts) sowie einer bei 300°C getemperten Formulierung aus **66** und **74** ohne den Zusatz des Phasenvermittlers **35**.

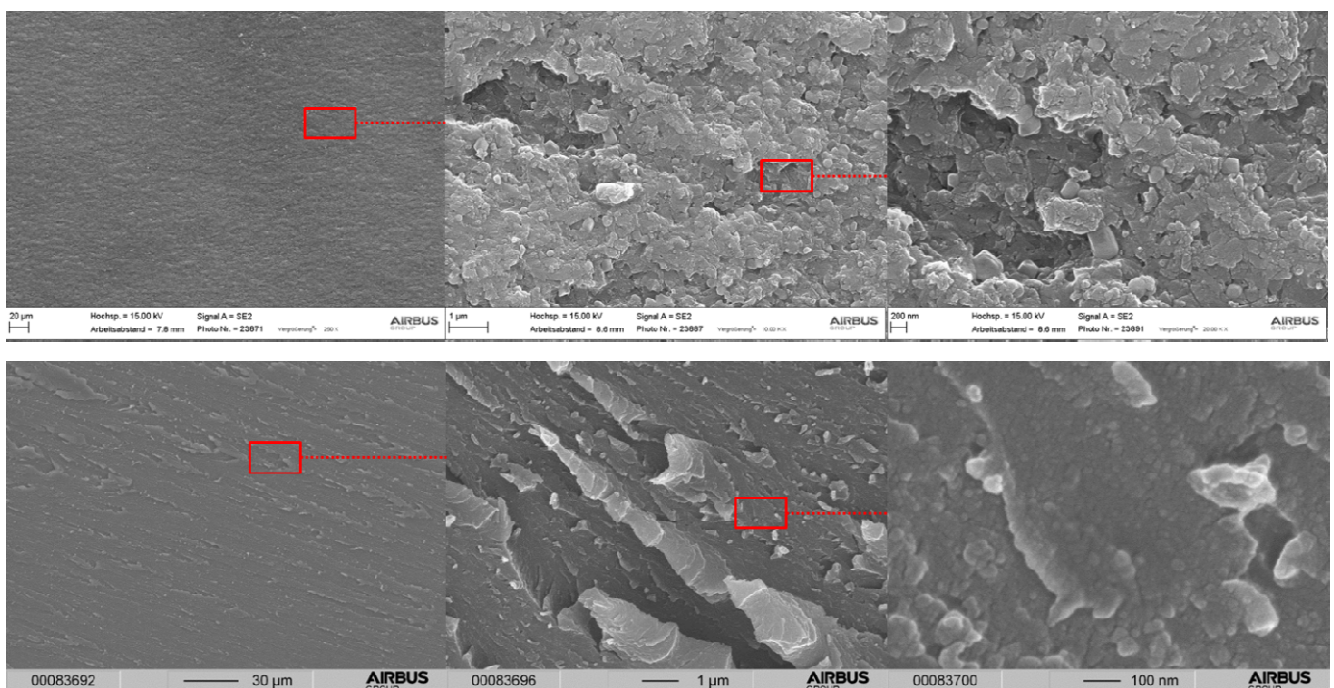


Abbildung 4.49: Oben links, Mitte, rechts: REM-Aufnahmen der Bruchfläche einer bei 250°C gehärteten Formulierung aus **66/74** (1/0,2 (w/w)). Unten links, Mitte, rechts: REM-Aufnahmen der Bruchfläche einer bei 300°C getemperten Formulierung aus **66/74** (1/0,2 (w/w)).

Nach der Vernetzung bei 250°C zeigt die Bruchfläche des Duromers aus **66/74** eine durchgehende Rauigkeit mit keinerlei räumlicher Orientierung (Abbildung 4.49, oben links, Mitte, rechts). Bei höheren Vergrößerungen wird deutlich, dass die Morphologie der Bruchfläche der Materialien zwei Phasen aufweist. Nach dem Tempern bei 300°C zeigt die Morphologie der Bruchfläche eine diagonal orientierte Lamellenstruktur (Abbildung 4.49, unten links, Mitte, rechts). Auch hier wird bei höheren Vergrößerungen eine zwei-Phasen-

Morphologie deutlich. Im Einklang mit den Ergebnissen aus den DSC- sowie DMTA-Untersuchungen wird davon ausgegangen, dass nach dem Härten bei 250°C das Phenylethynyl-terminierte Imid **74** ungehärtet in dem vernetzten Cyanatesterharz **66** vorliegt und sich nach dem Tempern bei 300°C ein volles nicht-kovalentes IPN, bestehend aus Polytriazin und vernetzten APB-ODA-BPDA-PEPA **74**, ausbildet.

Im Vergleich dazu sind in Abbildung 4.50 die Bruchflächen der bei 250°C gehärteten (oben links, Mitte, rechts) sowie der bei 300°C getemperten (unten links, Mitte, rechts) Formulierung aus **66/74/35** dargestellt.

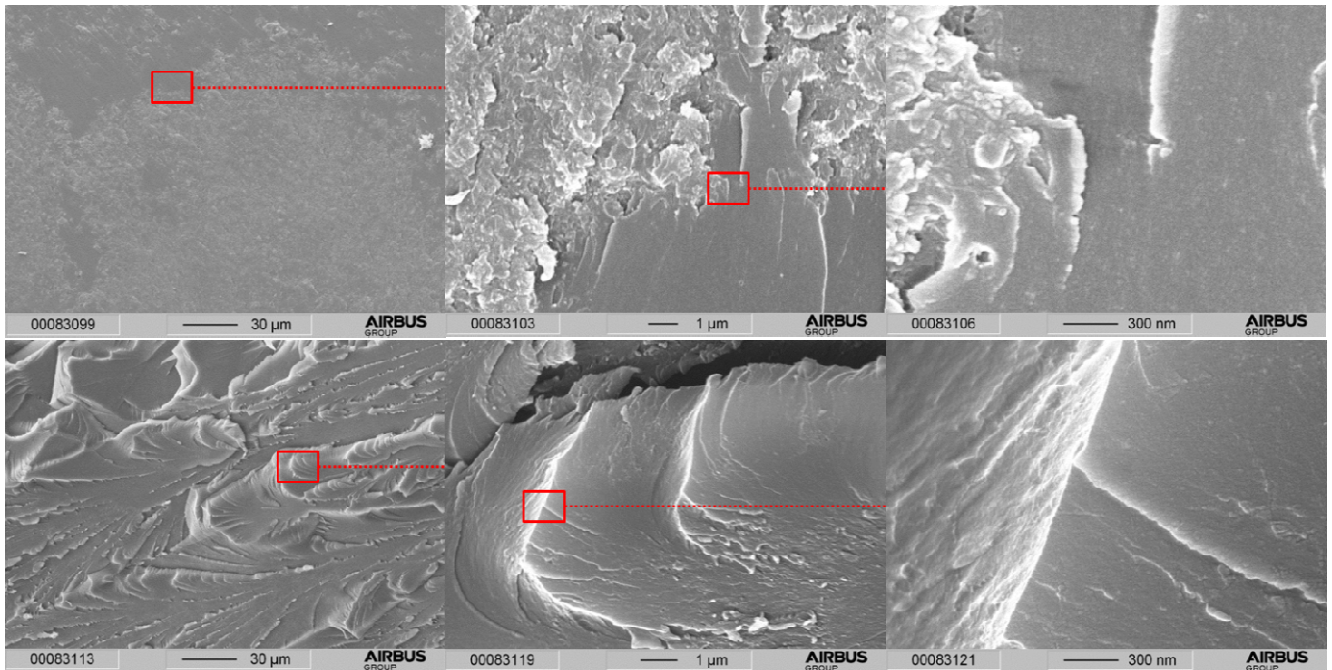


Abbildung 4.50: Oben links, Mitte, rechts: REM-Aufnahmen der Bruchfläche einer bei 250°C gehärteten Formulierung aus **66/74** (1/0,2 (w/w)) mit 4 Gew.-% 2,2'-Diallylbisphenol A **35**. Unten links, Mitte, rechts: REM-Aufnahmen der Bruchfläche einer bei 300°C getemperten Formulierung aus **66/74** (1/0,2 (w/w)) mit 4 Gew.-% 2,2'-Diallylbisphenol A **35**.

Kongruent zu der Bruchfläche der gehärteten Formulierung aus **66/74** ist nach der Härtung bei 250°C der Formulierung aus **66/74/35** eine zwei-Phasen-Morphologie zu erkennen, was auf die Verteilung von ungehärteten APB-ODA-BPDA-PEPA **74** in der vernetzten Cyanatesterharzmatrix hinweist. Nach dem Tempern bei 300°C ist in Abbildung 4.50 (unten) ein signifikanter Wandel der Morphologie der Bruchfläche zu erkennen. Auch hier liegt eine räumlich orientierte Lamellenstruktur vor. Auffällig ist jedoch, dass die Morphologie der Bruchfläche auch bei sehr hohen Vergrößerungen nur eine Phase aufweist. In Kombination mit den Erkenntnissen aus den DSC- und DMTA-Untersuchungen wird daraus wiederum auf die Ausbildung eines kovalenten sequentiellen IPN gemäß Schema 4.7 bestehend aus **66/74/35** geschlossen.

In der Literatur¹⁵³⁻¹⁵⁵ sind bisher ausschließlich Phasenmorphologien von nicht-kovalent verknüpften IPN mittels REM beschrieben, wobei in jedem Fall eine zwei-Phasen-Morphologie beobachtet wird. Da in dieser Dissertation gezeigt wurde, dass durch den Zusatz von DABPA **35** zur Formulierung aus **66** und **74** eine zwei-Phasen-Morphologie in eine ein-

Phasen-Morphologie überführt wird, muss dies auf die kovalente Verknüpfung von Triazinnetzwerk und Polyimidnetzwerk zurückgeführt werden.

Um eine Vorstellung über die Vernetzungskinetik der En-Diels-Alder-Reaktion - beschrieben in Schema 4.7 - zu bekommen, wurde die Aktivierungsenergie E_A der Copolymerisation der Phenylethinylfunktionen von APB-ODA-BPDA-PEPA **74** mit den Allylfunktionen von 2,2'-Diallylbisphenol A **35** mittels DSC-Untersuchungen bestimmt. In diesem Zusammenhang sind in Abbildung 4.51 die DSC-Spektren von APB-ODA-BPDA-PEPA **74** sowie der Formulierung aus APB-ODA-BPDA-PEPA **74** mit DABPA **35** vergleichend dargestellt.

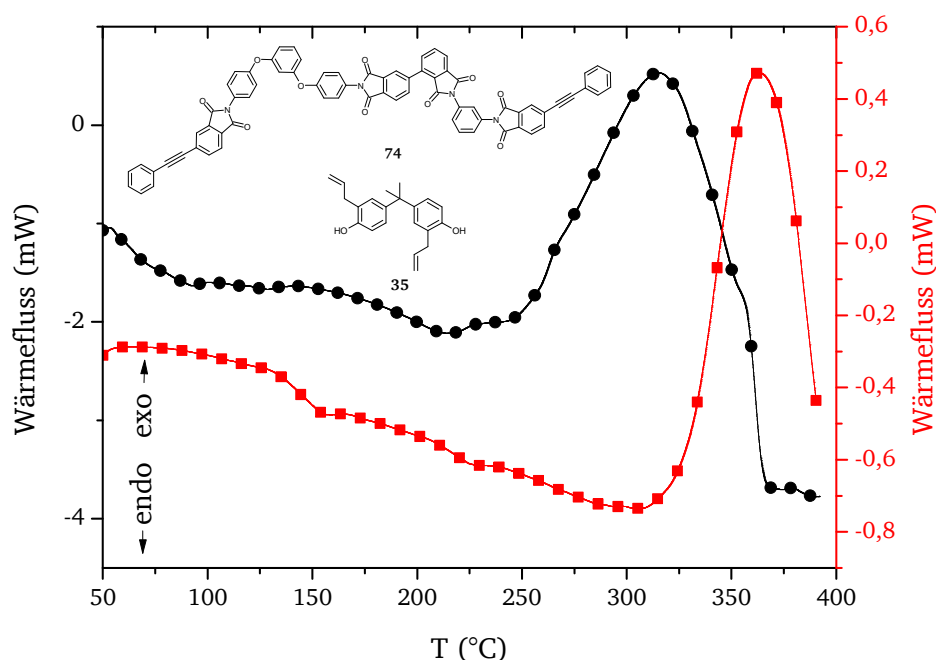


Abbildung 4.51: Schwarz: DSC-Spektrum einer Mischung von APB-ODA-BPDA-PEPA **74** mit 2,2'-Diallylbisphenol A **35** (1/2 (w/w)). Rot: DSC-Spektrum von APB-ODA-BPDA-PEPA **74**. Heizrate: 5 K/min, Spülgas: N₂.

Die exotherme Additionsreaktion der Formulierung aus APB-ODA-BPDA-PEPA **74** und DABPA **35** startet im Bereich von 220°C und 255°C, mit $T_{\Delta H, \max} \sim 315^\circ\text{C}$ (schwarzer Graph in Abbildung 4.51). Verglichen dazu startet die Ethin-Ethin-Addition von APB-ODA-BPDA-PEPA **74** (roter Graph in Abbildung 4.51) bei einer um circa 95°C höheren Temperatur, mit $T_{\Delta H, \max} \sim 360^\circ\text{C}$. Übereinstimmend mit dem postulierten Mechanismus der En-Diels-Alder-Reaktion in Schema 4.7 wird die beobachtete exotherme Reaktion (schwarzer Graph in Abbildung 4.51) der Addition der allylischen Gruppen von DABPA **35** mit den Phenylethinylfunktionalitäten des Imids **74** zugeordnet. Die Aktivierungsenergie E_A wurde mit Hilfe der Methode nach Kissinger^{156, 157} sowie der Methode nach Ozawa^{156, 158} genauer bestimmt. Nach Kissinger wird E_a bei einem speziellen Vernetzungsgrad α einer exothermen Reaktion nach Gleichung 12 bestimmt.

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_\alpha^2}\right) = \ln\left(\frac{A_\alpha R}{E_\alpha}\right) - \ln(g(\alpha)) - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad \text{Gleichung 12}$$

Dabei ist Φ die Heizrate, T_α die Temperatur bei einem speziellen Vernetzungsgrad α , A_α der präexponentielle Faktor, R die Gaskonstante und $g(\alpha)$ eine Funktion des Vernetzungsgrades α . Anhand der linearen Auftragung von $-\ln(\Phi/T_\alpha^2)$ gegen $1/(RT_\alpha)$ wird die Aktivierungsenergie E_α bei einem bestimmten Vernetzungsgrad α anhand der Steigung der Geraden, multipliziert mit R erhalten. E_α wird bei unterschiedlichen Vernetzungsgraden α bestimmt. Der Mittelwert entspricht der Aktivierungsenergie E_A der Gesamtreaktion.

Nach der Methode von Ozawa wird die Aktivierungsenergie E_α bei einem bestimmten Vernetzungsgrad α gemäß Gleichung 13 bestimmt.

$$\ln(\phi) = \ln\left(\frac{A_\alpha E_\alpha}{R}\right) - \ln(g(\alpha)) - 5.3305 - 1.052\left(\frac{E_\alpha}{RT_\alpha}\right) \quad \text{Gleichung 13}$$

Mit Hilfe der Auftragung von $\ln(\Phi)$ gegen $1/T_\alpha$ wird eine Gerade erhalten, aus deren negativer Steigung multipliziert mit R die Aktivierungsenergie E_α erhalten wird. E_α wird auch in diesem Fall bei unterschiedlichen Vernetzungsgraden α bestimmt. Der Mittelwert entspricht der Aktivierungsenergie E_A der Gesamtreaktion.

Die Aktivierungsenergien nach Kissinger und Ozawa der Copolymerisation der En-Diels-Alder-Reaktion von APB-ODA-BPDA-PEPA **74** und DABPA **35** sind in Tabelle 4.10 zusammengefasst.

Tabelle 4.10: Aktivierungsenergien E_A der nach Kissinger und Ozawa bestimmten En-Diels-Alder-Reaktion von APB-ODA-BPDA-PEPA **74** und DABPA **35**, bei einer Zusammensetzung von **74/35** = 1/2 (w/w).

$E_A(\text{nach Kissinger}) / \text{kJ/mol}$	$E_A(\text{nach Ozawa}) / \text{kJ/mol}$
53,68 ($\pm 3,54$)	59,73 ($\pm 3,07$)

Zur Bestimmung der optimalen Zusammensetzung der Harzformulierung aus **66/74/35** sind die Eigenschaften des Harzes sowie des resultierenden Duromers in Abhängigkeit des Imidanteils in Abbildung 4.52 graphisch zusammengefasst.

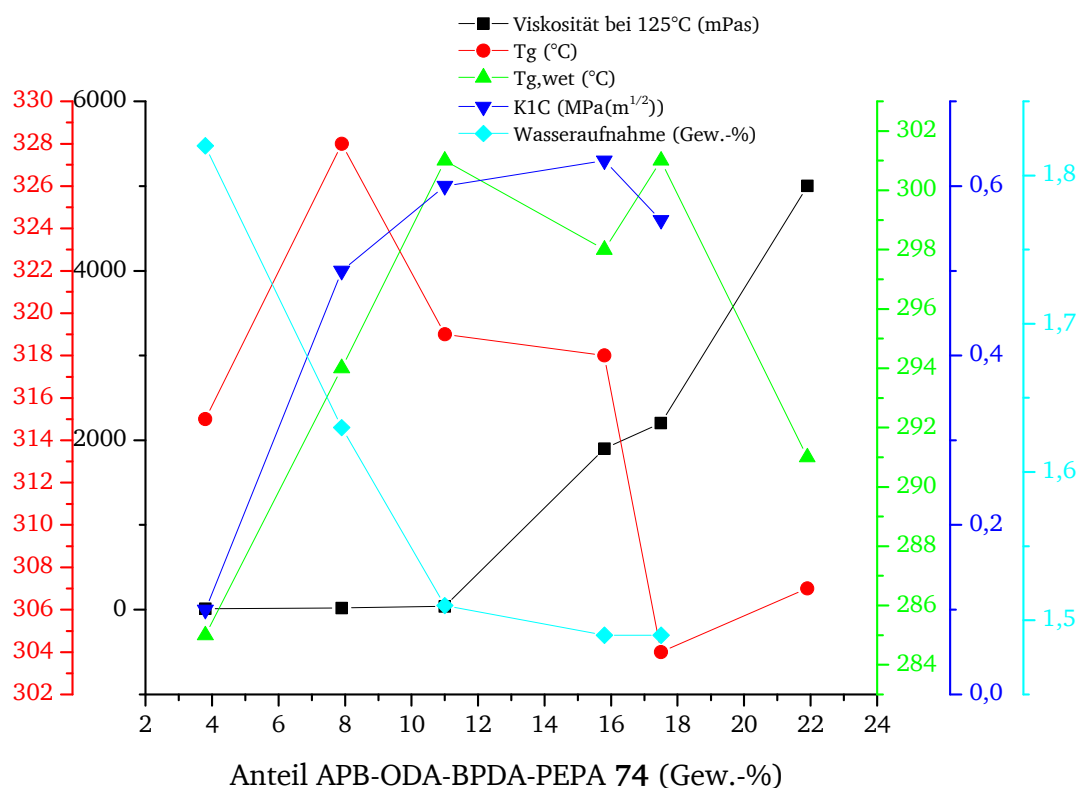


Abbildung 4.52: Graphische Zusammenfassung der Eigenschaften der Formulierung sowie der korrespondierenden Duromere, bestehend aus Phenylnovolak Cyanatester **66**, APB-ODA-BPDA-PEPA **74** und 2,2'-Diallylbisphenol A **35** in Abhängigkeit des Imidanteils.

Wie zu erwarten, steigt die Viskosität der Harzformulierung mit steigendem Imidanteil. Bis zu einem Anteil von 11 Gew.-% APB-ODA-BPDA-PEPA **74** liegt die Viskosität unter 100 mPas, was eine Anwendung des Matrixsystems in Injektionsverfahren ermöglicht. Des Weiteren nimmt die Schlagzähigkeit der Duromere mit steigendem Imidanteil zu. Die T_g nimmt zunächst mit steigendem Imidanteil zu, fällt jedoch bei einem Anteil von 6 Gew.-% ab, was darauf zurückgeführt werden kann, dass die Mischung der zwei unterschiedlichen Harze zu einer verminderten Netzwerkdicke im Duomer führt.

Auffällig ist, dass die Wasseraufnahme der Duromere mit steigendem Imidanteil signifikant abnimmt, was die hygrothermalen Degradationseigenschaften der Formulierung gegenüber dem reinen Polytriazinnetzwerks aus **66** verbessern sollte (siehe folgendes Kapitel).

Mit Hilfe von Abbildung 4.52 wird der optimale Anteil an APB-ODA-BPDA-PEPA **74** in der Harzformulierung aus **66/74/35** zu einem Anteil von 11 Gew.-% festgelegt. Die Zusammensetzung der Formulierung entspricht demnach 86,25 Gew.-% **66**, 11 Gew.-% **74** sowie 2,75 Gew.-% **35**. Alle folgenden Versuche sind mit dieser Zusammensetzung durchgeführt worden.

Degradationscharakteristika von Duromeren aus Cyanatester-PETI-Harzen und 2,2'-Diallylbisphenol A **35**

Mit Hilfe der vergleichenden Darstellung der TGA-Experimente der Duromere aus **66** und **74** sowohl mit als auch ohne den Zusatz von DABPA **35** ist der Einfluss des Phasenvermittlers deutlich zu erkennen (Abbildung 4.53).

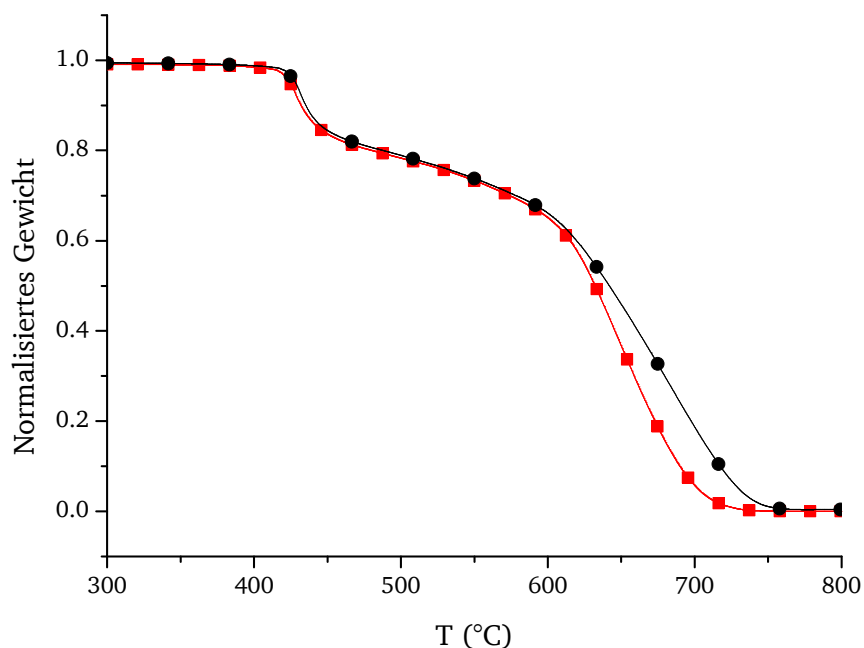
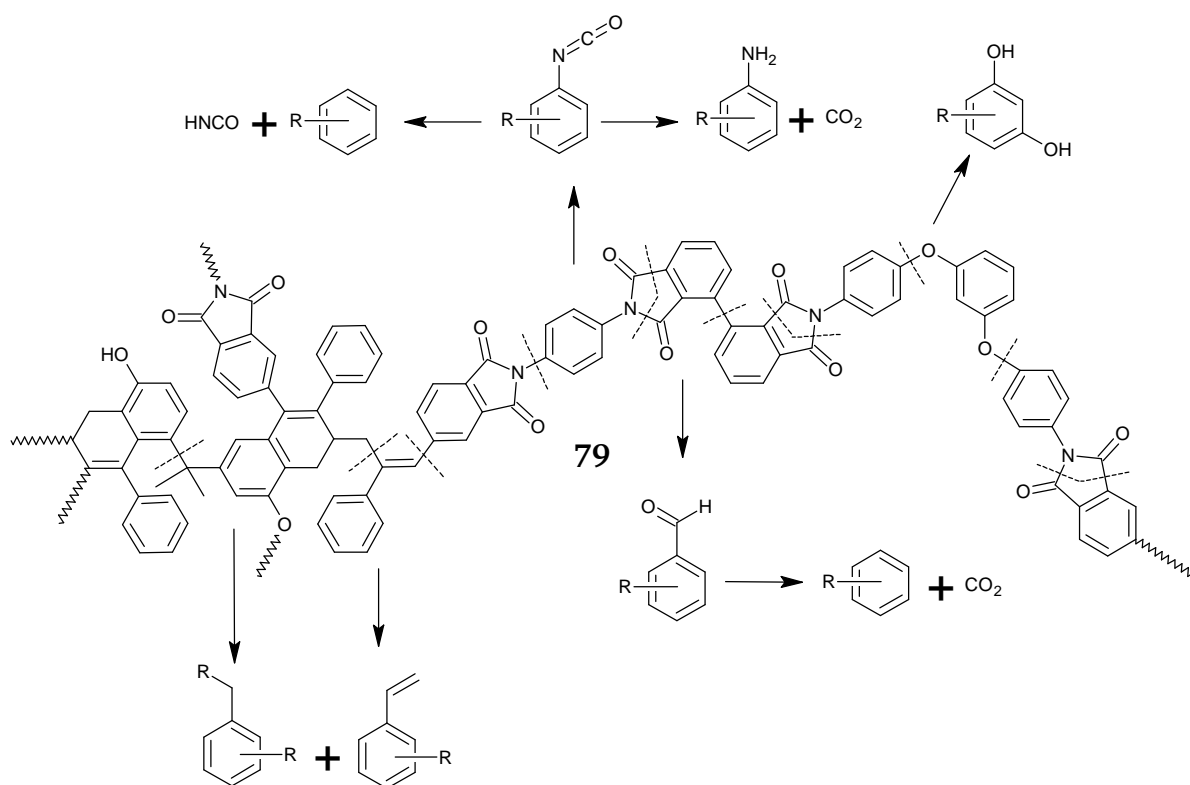


Abbildung 4.53: Normalisierte Darstellung der TGA-Kurven der Duromere aus Phenylnovolak Cyanatesterharz **66**, APB-ODA-BPDA-PEPA **74** mit (roter Graph) und ohne (schwarzer Graph) den Zusatz von 2,2'-Diallylbisphenol A **35**. Heizrate: 10 K/min, Spülgas: Luft.

Dabei findet eine erste Degradation $T_{d,onset,1}$ des Duromers **66/74** bei circa 424°C statt. Die Degradationstemperatur $T_{d,onset,1}$ desmittels DABPA **35** modifizierten Duromers liegt bei circa 417°C. Auch die Temperatur bei 5 Gew.-% Masseverlust T_{5d} nimmt durch den Einsatz des Phasenvermittlers DABPA **35** um circa 7% ab. Diese erniedrigte Degradationstemperatur ist auf die Ausbildung von Iminocarbonat **15**, hervorgerufen durch nukleophile Addition von DABPA **35** mit dem Cyanatesterharz **66** und der damit verbundenen Abnahme an Triazinfunktionen im Duomer, zurückzuführen. Eine zweite Degradationsstufe $T_{d,onset,2}$ des

Duromers aus **66/74** kann bei einer Temperatur von circa 620°C beobachtet werden, wohingegen $T_{d,onset,2}$ der gehärteten Formulierung aus **66/74/35** bei circa 585°C liegt. Gemäß dem in dieser Arbeit postulierten Mechanismus (Schema 4.7) liegt nach der Modifikation mit einer allylischen Komponente(in diesem Fall DABPA **35**) ein anderes polyaromatisches Netzwerk vor als das klassische Netzwerk, resultierend aus der Ethin-Ethin-Addition von reinem APB-ODA-BPDA-PEPA **74**. Dieses alternative Netzwerk weist eine weniger stark ausgeprägte thermische Beständigkeit als das Netzwerk reiner PETI Verbindungen auf, was aus den Ergebnissen in Abbildung 4.53 geschlossen wird.

Im Zuge der Charakterisierung der thermischen sowie thermooxidativen Degradation von Polyimiden zeigten Turk und Xie^{159, 160} anhand von fluorierten Imiden sowie Polyimiden, dass die Hauptdegradationsprodukte von Imidverbindungen Kohlenstoffdioxid und -monoxid, aromatische Isocyanate sowie fluorierte Aliphaten sind. Da es sich bei dem in dieser Dissertation verwendeten Imid **74** um ein Fluor-freies Oligomer handelt, werden fluorierte Aliphaten als Zerfallsfragmente ausgeschlossen. Die Detektion dieser Degradationsprodukte lässt jedoch schließen, dass die Initiierung der thermischen Degradation an der Imid- sowie den labilen Zwischensegmenten stattfindet.¹⁶⁰ Überträgt man diese Überlegung auf das in dieser Arbeit verwendete Imid **74** sowie die nach der En-Diels-Alder-Reaktion vorliegenden polyaromatischen Produkte **79** und **80**, so ergeben sich die in Schema 4.8 dargestellten Fragmentierungsreaktionen.



Schema 4.8: Darstellung der Hauptpyrolyseprodukte des kovalenten sequentiellen IPN der Struktur **79**.

Wie in Schema 4.8 gezeigt, finden die Hauptfragmentierungen des Produkts **79** an den Ether-Zwischensegmenten des Imidrückgrats sowie an den konjugierten polyaromatischen Gruppen, resultierend aus der En-Diels-Alder-Reaktion, statt. Die Hauptdegradationsprodukte aus der Spaltung der Imidbindung sind demnach aromatische Isocyanate, Amine, Kohlenstoffmonoxid und -dioxid sowie Cyansäure und Isocyansäure. Aus der Spaltung der Ether-Zwischensegmente des Imidrückgrats resultieren Phenole. Die thermische Degradation der konjugiert polyaromatischen Bruchstücke findet an den thermisch labilen aliphatischen Einheiten statt unter Bildung von aromatischen und ungesättigten aliphatischen Verbindungen.

Um die in Schema 4.8 illustrierte thermische Degradation des interpenetrierenden polymeren Netzwerks - aus **66** und **74** sowie dem Phasenvermittler **35** - zu bestätigen, wurden FT-IR gekoppelte TGA-Untersuchungen an den gehärteten Materialien durchgeführt, welche in Abbildung 4.54 dargestellt sind.

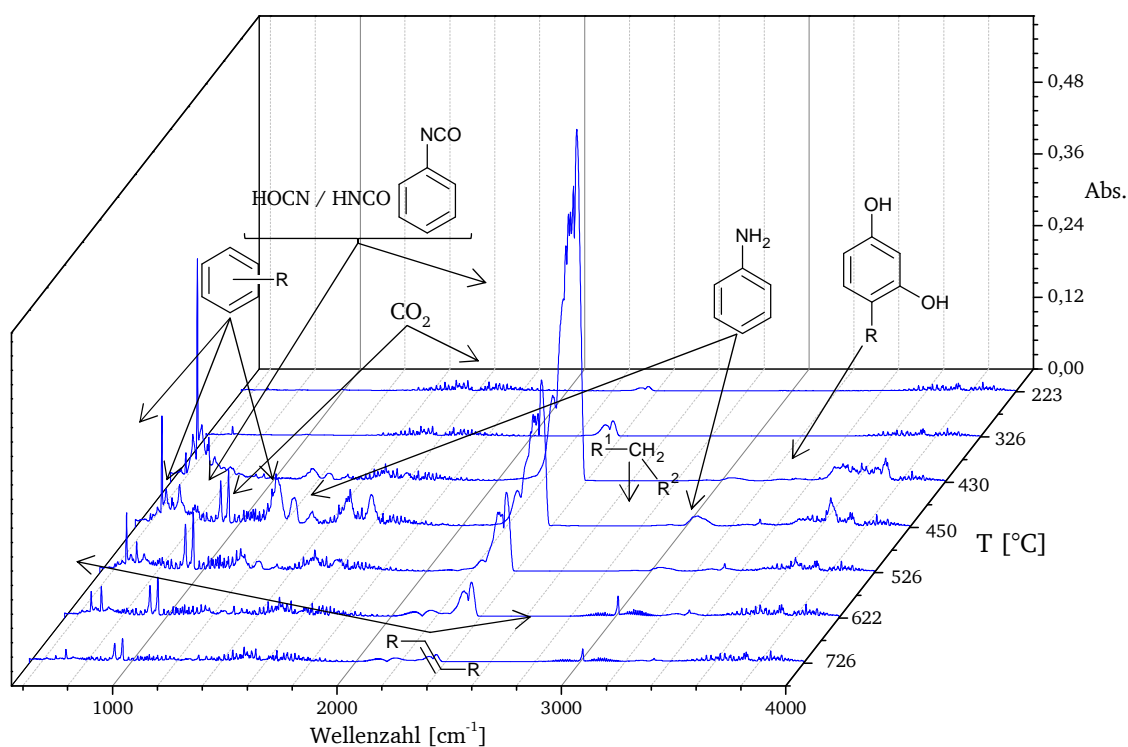


Abbildung 4.54: FT-IR-Spektren der Gasphase, entnommen aus der TGA-Messung eines Duomers aus Phenylnovolak Cyanatesterharz **66** (86,25 Gew. %), APB-ODA-BPDA-PEPA **74** (11 Gew.-%) und 2,2'-Diallylbisphenol A **35** (2,75 Gew.-%) bei einer Heizrate von 10 K/min. Spülgas: N₂.

Erste Degradationsprodukte werden ab einer Temperatur von circa 430°C beobachtet. In diesem Zusammenhang treten charakteristische Doublets der -N=C=O Schwingung bei 2330 cm^{-1} und 2250 cm^{-1} auf. Auch die CO_2 -Schwingung bei 2363 cm^{-1} und 1170 cm^{-1} sind gut detektierbar. Absorptionsbanden von $\text{CH}_2 / \text{CH}_3$ -Schwingungen sind bei einer Wellenzahl von 3000 cm^{-1} zu sehen. Signale von phenolischen Verbindungen, hervorgehend aus dem

thermischen Zerfall der Etherverbindungen im Triazinnetzwerk, sind bei 3735 cm^{-1} bereits ab einer Temperatur von 430°C zu detektieren, wohingegen schwache aminische Signale bei 3334 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} erst bei Temperaturen von mehr als 450°C detektierbar sind. Dies lässt auf die Initiierung der thermischen Degradation der Imidbindung schließen. Die charakteristischen Absorptionsbanden der C=C-Schwingungen wird bei Wellenzahlen von $\sim 3020\text{ cm}^{-1}$, $\sim 920\text{ cm}^{-1}$ sowie $\sim 750\text{ cm}^{-1}$ von der Vielzahl an aromatischen Schwingungen bei 670 cm^{-1} , 960 cm^{-1} sowie den CH_3/CH_2 -Schwingungen bei 3000 cm^{-1} überlagert, sodass eine eindeutige Zuordnung nicht möglich ist. Aromatische Schwingungen sind zudem bei 1500 cm^{-1} zu identifizieren.¹³⁴

Mit Hilfe der durchgeführten FT-IR gekoppelten TGA- Untersuchungen werden die in der Literatur beschriebenen und in Schema 4.8 dargestellten thermischen Degradationsmechanismen bestätigt.

Im Hinblick auf den Einsatz des Duromers aus **66/74/35** in thermisch belasteten Strukturen sind darüber hinaus thermooxidative Langzeitversuche bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt worden. Die Ergebnisse sind graphisch in Abbildung 4.55 zusammengefasst.

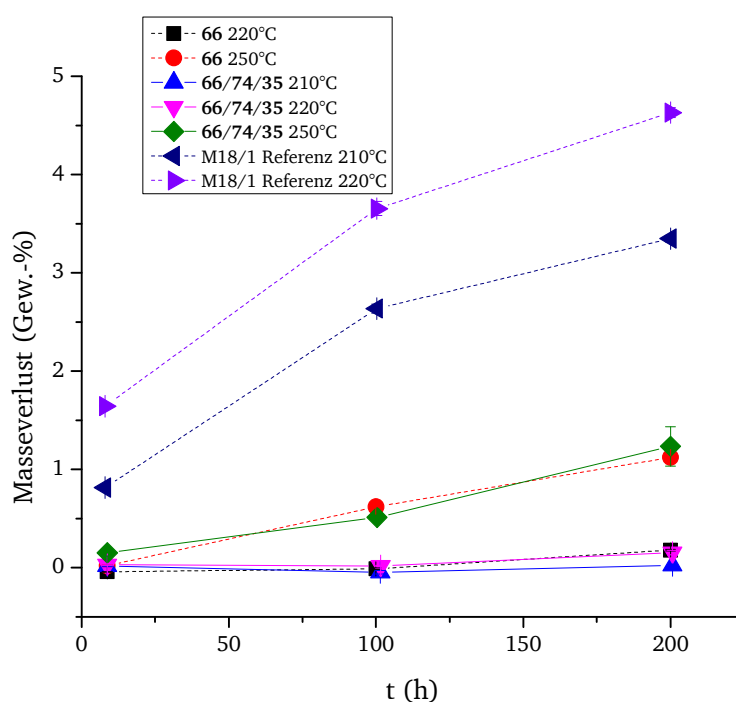


Abbildung 4.55: Graphische Darstellung des Masseverlusts hervorgerufen durch thermooxidative Degradation des gehärteten Phenylnovolak Cyanatesterharzes **66** (220°C = schwarz, 250°C = rot), des Duromers aus Phenylnovolak Cyanatesterharz **66**, APB-ODA-BPDA-PEPA **74** und 2,2'-Diallylbisphenol A **35** (210°C = blau, 220°C = Fuchsia, 250°C = grün) sowie des gehärteten Reinharzfilms aus M18/1 (210°C = dunkelblau, 220°C = lila). Die gestrichelten Linien stellen die Referenzmaterialien dar.

Die thermooxidative Degradation des Duromers aus **66/74/35** ist dem Masseverlust des gehärteten unmodifizierten Phenylnovolak Cyanatesters **66** ähnlich. Beide Duromere weisen einen sehr geringen Masseverlust bei Temperaturen von über 220°C auf. Darüber hinaus kann

kein Masseverlust bei Temperaturen von 210°C und 220°C über einen Zeitraum von 200 Stunden beobachtet werden. Bei 250°C liegt der Masseverlust nach 200 Stunden bei weniger als 1,2 Gew.-%. Verglichen mit den beiden Hochtemperaturmaterialien **66** sowie **66/74/35** ist die thermooxidative Degradation des Epoxid-basierten M18/1 Reinharzfilms signifikant erhöht. Das standardmäßig eingesetzte Luftfahrtmaterial weist bereits bei Temperaturen von 210°C einen Masseverlust von circa 3 Gew.-% nach 200 Stunden auf. Bei 220°C resultiert ein Masseverlust von mehr als 4 Gew.-%.

Verglichen mit dem reinen gehärteten Cyanatesterharz **66** weist das IPN aus **66/74/35** zwar ähnliche thermooxidative Eigenschaften auf, allerdings wurde nach der Einlagerung von gehärteten Prüfkörpern aus **66/74/35** in 70°C heißem Wasser über 14 Tage eine abnehmende Wasseraufnahme mit steigenden Imidanteil beobachtet (vgl. Abbildung 4.52). Dies weist auf eine verbesserte hygrothermale Stabilität des IPN aus **66/74/35** gegenüber dem reinen gehärteten Cyanatesterharz **66** hin. Aus diesem Grund wurden in Anlehnung an die hygrothermalen Degradationsversuche in Kapitel 4.1.2 Wassereinlagerungsversuche bei 100°C über einen Zeitraum von mehr als 1000 Stunden an dem Duromer aus **66/74/35** durchgeführt. Die Ergebnisse sind vergleichend zu reinem gehärteten **66** in Abbildung 4.56 dargestellt.

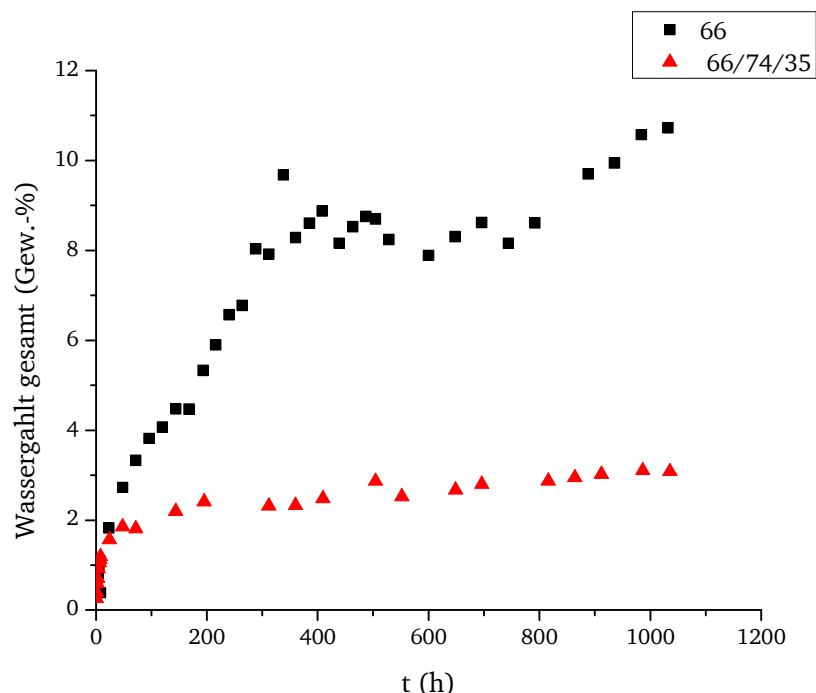


Abbildung 4.56: Gesamte aufgenommene Wassermenge in Gew.-% des gehärteten Phenylnovolak Cyanatesterharzes **66** (schwarze Quadrate) sowie des IPN, bestehend aus Phenylnovolak Cyanatesterharz **66**, APB-ODA-BPDA-PEPA **74** und 2,2'-Diallylbisphenol A **35** (rote Dreiecke) nach Einlagerung in 100°C heißem dest. Wasser.

Mittels der durchgeführten hot/wet-Prüfungen des IPN aus **66/74/35** konnte nachgewiesen werden, dass im Vergleich zu reinem gehärteten **66**, eine signifikant erhöhte hygrothermale

Stabilität des Duromers aus dem Cyanatesterharz und dem PETI-Harz in Kombination mit dem Phasenvermittler **35** besteht. Aus der gesamt aufgenommenen Wassermenge kann gemäß Gleichung 8 und Gleichung 9 (S. 59 und S. 60) nach der Methode von Shen¹³⁷ das Diffusionsvermögen D sowie der Diffusionskoeffizient D_x des IPN aus **66/74/35** im linearen Anfangsbereich der Wasseraufnahme berechnet werden. Diese sind in Tabelle 4.11 vergleichend mit dem Diffusionsvermögen sowie dem Diffusionskoeffizient des reinen gehärteten Cyanatesterharzes **66** zusammengefasst.

Tabelle 4.11: Diffusionsvermögen D und Diffusionskoeffizienten D_x von Wasser in **66**, gehärtet mit Nonylphenol/Mangannaphthenat und dem IPN aus Phenylnovolak Cyanatesterharz **66** / APB-ODA-BPDA-PEPA **74** / 2,2'-Diallylbisphenol A **35** bei 100°C.

Material	Diffusionsvermögen D / m^2/s	Diffusionskoeffizient D_x / m^2/s
66/74/35	$6,54 \cdot 10^{-10}$	$3,83 \cdot 10^{-10}$
66/ Mangannaphthenat / Nonylphenol	$6,86 \cdot 10^{-12}$	$4,34 \cdot 10^{-12}$

Dabei fällt auf, dass D sowie D_x der Formulierung **66/74/35** im linearen Anfangsbereich der Sorptionsisotherme größer sind als die des reinen gehärteten **66**. Allerdings ist gleichzeitig in Abbildung 4.56 zu erkennen, dass die Sorptionsisotherme von **66/74/35** eine wesentlich schnellere Sättigung erreicht als die des Cyanatesters **66**. Somit entspricht die Sorptionsisotherme der Wassereinlagerung von **66** nicht dem typischen Verlauf einer Langmuir-Isotherme, sondern weist aufgrund der starken Degradation des Duromers einen unregelmäßigen Verlauf ohne eintretende Sättigung auf.

Die reversible sowie irreversible Wasseraufnahme des Duromers aus **66/74/35** wurde analog zu dem Verfahren - beschrieben in Kapitel 4.1.2 - bestimmt. Der reversible sowie irreversible Wassergehalt wurde anschließend gemäß Gleichung 5 und Gleichung 6 (S. 1) berechnet und ist in Abbildung 4.57 graphisch zusammengefasst.

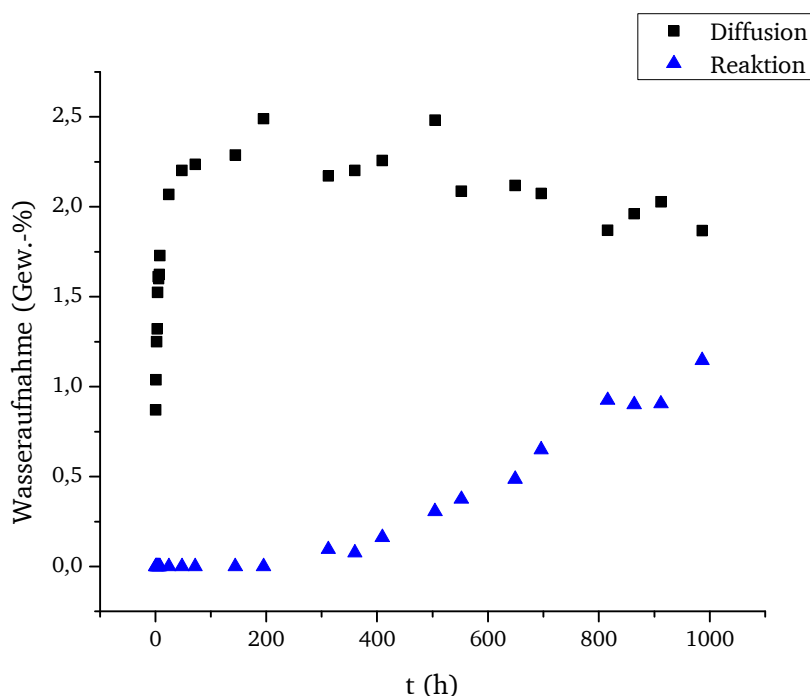
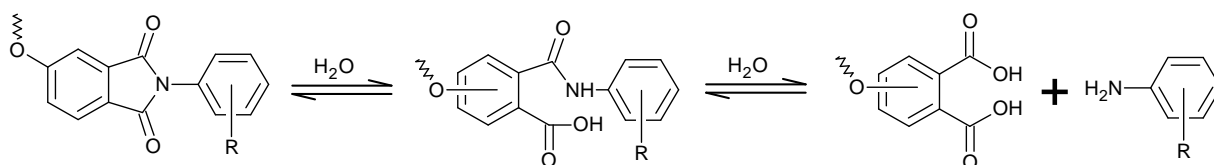


Abbildung 4.57: Reversibel (schwarze Quadrate) sowie irreversibel (blaue Dreiecke) aufgenommene Wassermenge in Gew.-% des IPN aus Phenylnovolak Cyanatesterharz **66**, APB-ODA-BPDA-PEPA **74** und 2,2'-Diallylbisphenol A **35** nach Einlagerung in 100°C heißem dest. Wasser und Rücktrocknung bei 50°C im Vakuum.

Es ist zu erkennen, dass die Wasseraufnahme bis zu einer Immersionszeit von circa 200 Stunden nur aufgrund von reversiblen Diffusionsvorgängen stattfindet, was bedeutet, dass keine Hydrolyse des Materials zu beobachten ist. Ab 200 Stunden beginnt langsam die hydrolytische Degradation des Duromers einzusetzen, jedoch bleibt die Gesamtwasseraufnahme konstant. Dies bedeutet, dass keine weitere Feuchtigkeit mehr aufgrund der Sättigung des Netzwerks mit Wasser aufgenommen wird, sondern vielmehr die Hydrolyse des Duromernetzwerks der Diffusion von Wasser überwiegt.

In diesem Zusammenhang zeigten Genies et al.¹⁶¹ mit Hilfe von ¹H- und ¹³C-NMR- sowie FT-IR-spektroskopischen Untersuchungen an sulfonierten Imid-Modellsubstanzen, dass die Hydrolyse von Imiden über eine nukleophile Addition von Wasser verläuft, gefolgt von Ringspaltung und nukleophiler Substitution am Carbonyl-Kohlenstoff der resultierenden Amidbindung (Schema 4.9).



Schema 4.9: Hydrolytische Spaltung von Imiden nach Genies et al.¹⁶¹

Dabei wurde zudem festgestellt, dass nach der hydrolytischen Ringöffnung die hydrolytische Spaltung der Amidbindung vergleichsweise schnell abläuft.¹⁶¹ Dies bedeutet, dass der

geschwindigkeitsbestimmende Schritt die hydrolytische Ringöffnung der Amidbindung ist und dass die hohe thermisch-hydrolytische Resistenz von Polyimiden auf die Resonanzstabilität der cyclischen Imidbindung zurückgeführt wird.

Da diese hohe hydrolytische Stabilität der Imide wesentlich stärker ausgeprägt ist als die der Triazine, resultiert die Hydrolyse des Duromer **66/74/35** ab einer Immersionszeit von circa 300 Stunden überwiegend aus der Degradation des Polytriazinnetzwerks gemäß Schema 3.12 (S. 22) unter Bildung phenolischer Produkte.

Im Allgemeinen kann jedoch festgehalten werden, dass die Absorption von Wasser bei 100°C des IPN aus **66/74/35** bis zu 1000 Stunden überwiegend durch reversible Diffusionsprozesse und nicht durch irreversiblen degradativen hydrolytischen Abbau des Duromers bestimmt ist.

In diesem Zusammenhang ist zudem zu erwähnen, dass nach über 1000 Stunden Wasserlagerung bei 100°C die T_g des Duromers noch immer bei 240°C liegt (Abbildung 4.58).

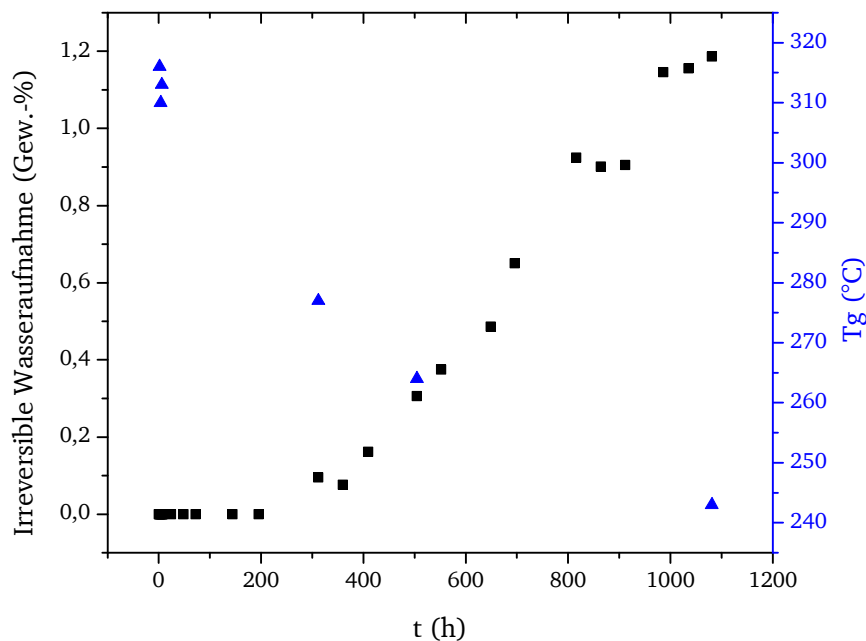
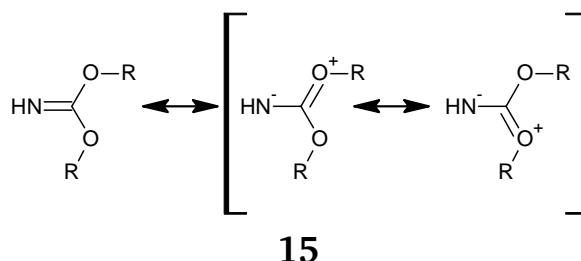


Abbildung 4.58: Irreversibel aufgenommene Wassermenge in Gew.-% des IPN aus **66/74/35** im Vergleich zur Änderung der Glasübergangstemperatur T_g als Funktion der Immersionszeit in 100°C heißem dest. Wasser und Rücktrocknung im Vakuum bei 50°C.

Aus den Erkenntnissen der hydrolytisch degradativen Versuche wird geschlossen, dass durch die Netzbildung des Phenylnovolak Cyanatesterharzes **66** mit APB-ODA-BPDA-PEPA **74** und 2,2'-Diallylbisphenol A **35** eine signifikant erhöhte hygrothermale Stabilität im Vergleich zu reinem gehärtetem Cyanatesterharz **66** erzielt wird. Dies wird auch durch die Ausbildung von Iminocarbonatfunktionen durch nukleophile Addition der OH-Gruppen des Phasenvermittlers **35** an die Cyanatestergruppen von **66** erreicht. Iminocarbonat, welches ähnlich zu Isoharnstoff ist, weist eine wesentlich bessere

Beständigkeit gegenüber hygrothermaler Degradation auf als Triazine.^{125, 126, 162} Dies wird aufgrund der verminderten Elektrophilie am zentralen Kohlenstoffatom der Iminocarbonatbindung **15** im Gegensatz zur Etherbindung der Triazine geschlossen.¹⁶³ Das wird im Gegensatz zum C-Atom im Heterozyklus der Triazine durch zwei Sauerstoffatome mittels Mesomerie stabilisiert (Schema 4.10).



Schema 4.10: Mesomeriestabilisierung der Iminocarbonatfunktion.

Auf diese Weise finden nukleophile Substitutionen nur schwer am Kohlenstoffzentrum der Iminocarbonatbindung **15** statt.

Da der Einsatz von **35** das Verhältnis von Triazin zu Iminocarbonat zu Gunsten der Iminocarbonate verschiebt, resultiert eine verbesserte Beständigkeit gegenüber feuchten Bedingungen. Des Weiteren sind Polyimide durch Mesomeriestabilisierung des hocharomatischen Imid-Rückgrats äußerst resistent gegenüber degradativen Einflüssen, was die thermisch-hydrolytische Degradation der vernetzten Formulierung **66/74/35** signifikant reduziert.

Die hygrothermalen Eigenschaften des polyaromatischen Netzwerks in **79**, resultierend aus der postulierten En-Diels-Alder-Reaktion (vgl. Schema 4.7, S. 99), sind nicht bekannt. Allerdings hat auch die hydrophobe Struktur **79** einen positiven Einfluss auf die enorm niedrige Wasseraufnahme des IPN aus **66/74/35**.

Cyanatester-PETI-2,2'-Diallylbisphenol A-Matrixharzformulierungen in CFK-Strukturen

Wie bereits im vorherigen Kapitel beschrieben, ist die Grundvoraussetzung einer homogenen flüssigen Harzformulierung bei einer Temperatur von 130°C erfüllt (vgl. Tabelle 4.9, links, S. 91). Allerdings muss für eine ideale Verarbeitbarkeit des Harzsystems auch eine hinreichend konstante Viskosität bei einer gegebenen Injektionstemperatur vorhanden sein. Hinsichtlich der Untersuchung dieser Prozesszeit sind in Abbildung 4.59 isotherme Viskositätsmessungen der Formulierung aus **66/74/35** dargestellt.

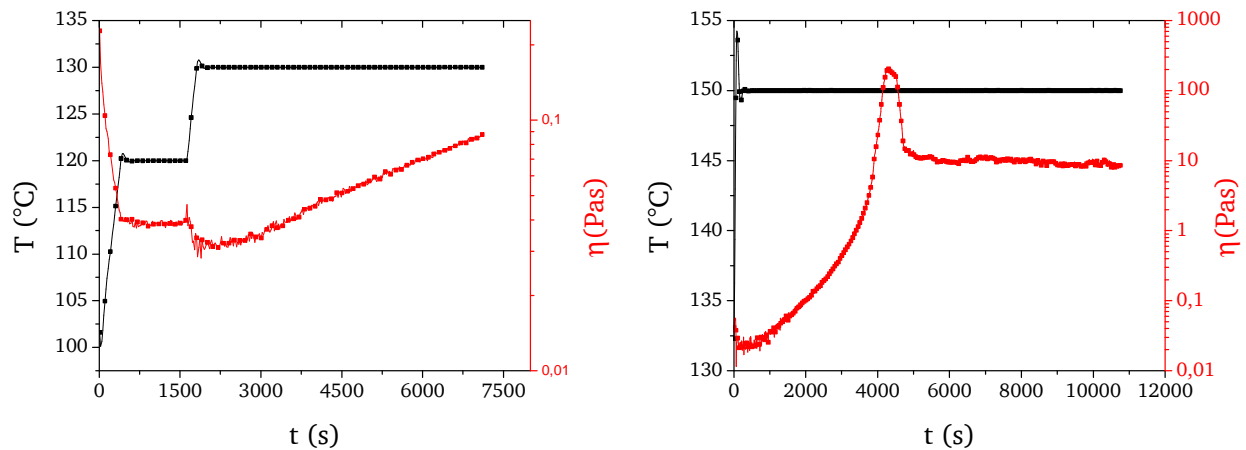


Abbildung 4.59: Isotherme Viskositätsmessungen der Formulierung **66/74/35**. Links: Isotherme bei 120°C und 130°C, rechts: Isotherme bei 150°C. Deformation: 100 %, Frequenz: 1 Hz.

Der linke Graph in Abbildung 4.59 zeigt, dass das Harzsystem aus **66/74/35** nach zwei Stunden bei einer Temperatur von 130°C eine Viskosität von weniger als 100 mPas aufweist, was auf eine gute Stabilität und ein hinreichend großes Prozessfenster des Systems bei Injektionstemperaturen von 130°C schließen lässt. Darüber hinaus weist das System nach circa einer Stunde bei 150°C eine Viskosität von 1000 mPas auf, was eine kurzzeitige Verarbeitung der Harzformulierung bei 150°C zulässt.

Im Hinblick auf die Verarbeitung der Harzformulierung aus **66/74/35** werden zwei verschiedene Verfahren betrachtet. Zunächst wird das System in einem einfachen Handlaminierprozess in Kombination mit dem Gewebe G0939, was bereits in Kombination mit dem Harzsystem aus Kapitel 4.1.4 zum Einsatz kam, verarbeitet.

Mit Hilfe des Handlaminierens ist es möglich, qualitativ hochwertige CFK-Lamine darzustellen, was mit Hilfe von lichtmikroskopischen Untersuchungen festgestellt wurde (Abbildung 4.60, oben links und rechts). Die gute Qualität der Lamine resultiert aus einer nicht vorhandenen Porosität sowie Mikrorissbildung als auch einer konstanten Dicke bei möglichst geringer Faserondulation.

Es soll jedoch nachgewiesen werden, dass das Harzsystem zuverlässig in industriellen Prozessen zu verarbeiten ist und reproduzierbar gute Ergebnisse liefert. Aus diesem Grund wurde das Harzsystem in Kombination mit dem G0939-Gewebe mit Hilfe der VARTM-Technologie verarbeitet. Dabei wurde die auf 130°C erwärmte Harzformulierung in das 150°C heiße Werkzeug mit dem G0939-Gewebe mit einem Druck von 3 bar infiltriert. Bei einem Laminat der Größe 650 mm X 350 mm X 2 mm resultieren auf diese Weise Infiltrationszeiten von weniger als 1,5 Minuten. Abbildung 4.60 (unten, links und rechts) zeigt, dass auch mittels VARTM qualitativ sehr hochwertige CFK-Lamine hergestellt wurden.

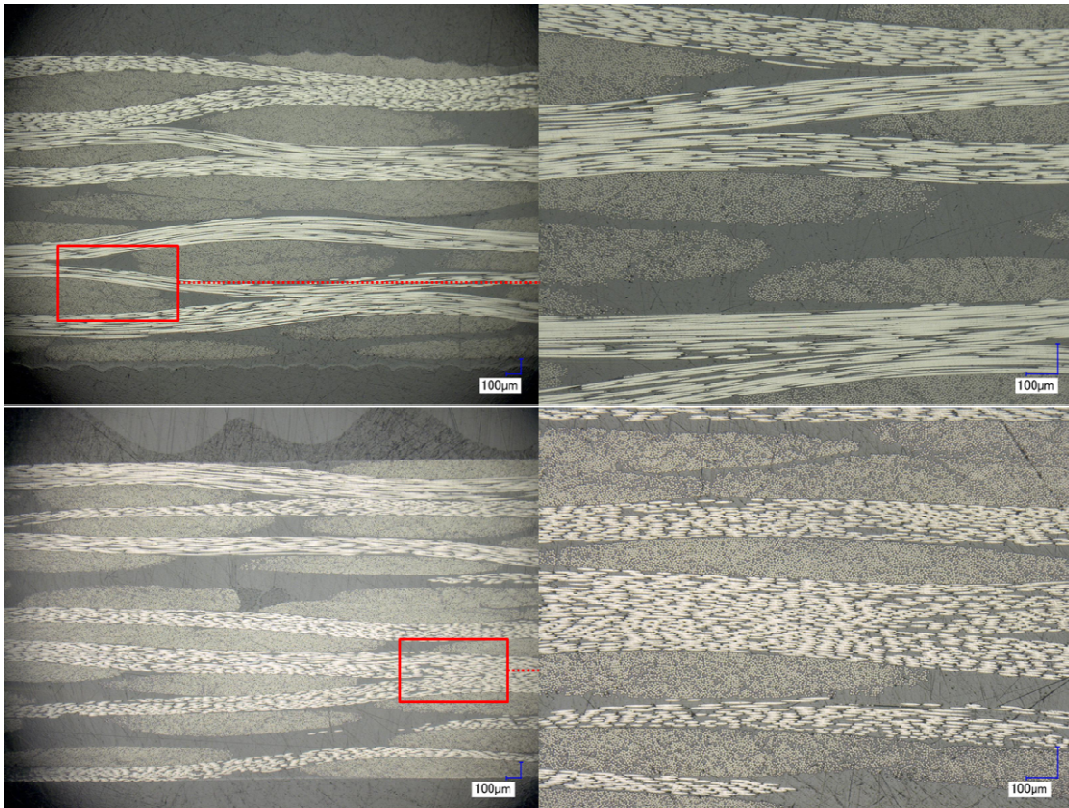


Abbildung 4.60: Schliffbilder von 2 mm dicken CFK-Laminaten, hergestellt aus der Harzformulierung **66/74/35** + G0939-Gewebe mittels Handlaminieren (oben links und rechts) und VARTM (unten links und rechts).

Die mittels VARTM-Technologie dargestellten CFK-Lamine aus **66/74/35** in Kombination mit G0939-Gewebe weisen, im Gegensatz zu den mittels Handlaminieren hergestellten CFK-Laminaten, weniger stark ausgeprägte Faserondulationen auf. Zudem sind eine konstante Dicke über die gesamte Länge des Laminates und ein höherer Faservolumengehalt zu erkennen.

Zu erwähnen ist weiterhin, dass die T_g und die T_{onset} der CFK-Materialien mittels DMTA zu 316°C sowie 280°C bestimmt wurden.

Die interlaminare Scherfestigkeit (ILSS) der CFK-Lamine wurde sowohl an unbehandelten, als auch an thermooxidativ behandelten Proben bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.61 zusammengefasst.

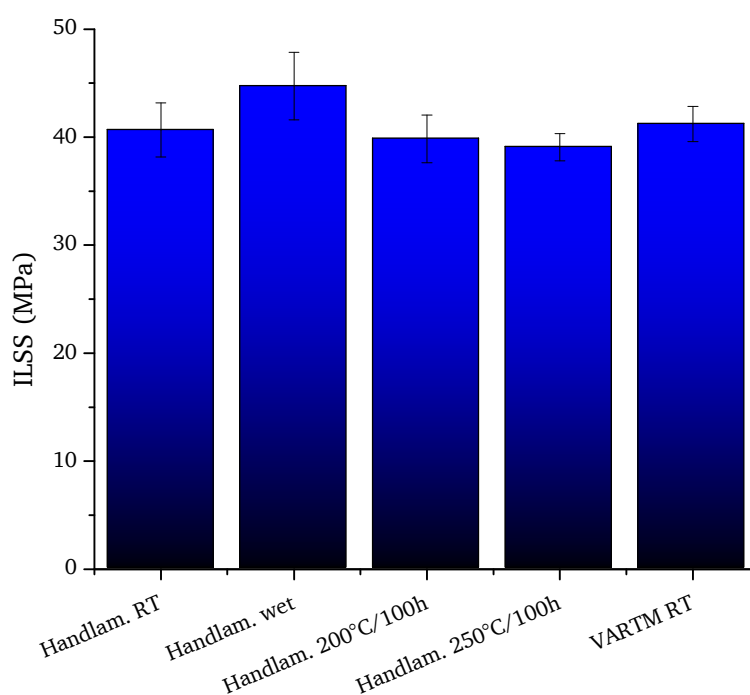


Abbildung 4.61: ILSS-Werte der CFK-Materialien, hergestellt mittels Handlaminieren (Handlam.) sowie VARTM aus der Harzformulierung aus **66/74/35** und G0939-Gewebe.

Abbildung 4.61 zeigt, dass der ILSS-Wert des unbehandelten CFK-Materials aus **66/74/35** und G0939 circa 43 MPa beträgt. Die ILSS-Werte der handlaminieren sowie mittels VARTM hergestellten Lamine unterscheiden sich nur marginal. Lediglich die Variation der ILSS-Werte ist bei den mittels VARTM hergestellten CFK-Laminaten geringer, was auf die weniger stark ausgeprägten Faserondulationen sowie auf die konstante Dicke des Laminats zurückgeführt wird. Sehr auffällig ist, dass nach thermooxidativer Alterung von 200°C und 250°C über 100 Stunden kein signifikanter Verlust des ILSS-Wertes festgestellt wurde. Zudem wurde mittels DMTA nachgewiesen, dass die T_g sowie die T_{onset} der bei 250°C und über 100 Stunden thermooxidativ gealterten CFK-Materialien 317°C, respektive 269°C beträgt. In Kombination mit den Ergebnissen aus Abbildung 4.55 wird daraus geschlossen, dass keine signifikant beeinträchtigende thermooxidative Degradation des Duromers **66/74/35** bei Temperaturen von bis zu 250°C über einen Zeitraum über 200 Stunden eintritt.

Um die Erkenntnisse dieses Kapitels zusammenzufassen lässt sich festhalten, dass nicht-kovalente volle IPN aus dem Phenylnovolak Cyanatesterharz **66** und APB-ODA-BPDA-PEPA **74** mit Hilfe des Phasenvermittlers 2,2'-Diallylbisphenol A **35** in kovalente sequentielle IPN überführt werden können. Der Mechanismus der En-Diels-Alder-Reaktion von Phenylethynyl-terminierten Imiden und Cyanatesterharzen in Kombination mit allylischen Phasenvermittlern (Schema 4.7, S. 99) in Anlehnung an den experimentell nachgewiesenen Mechanismus der Vernetzung von BT-Harzen ist in der Literatur bisher nicht beschrieben und stellt daher eine wichtige Grundlage zur Erforschung weiterer Harzkombinationen mit vergleichbaren

funktionellen Gruppen dar. Die Harzformulierung sowie das daraus resultierende Duromer weisen einzigartige Eigenschaften im Sinne der Verarbeitungseigenschaften im nicht-vernetzten Zustand, der thermischen und thermisch-hydrolytischen Beständigkeit und der Glasübergangstemperatur auf. In industriellen Prozessen (VARTM) kann das System mit reproduzierbar sehr guten Ergebnissen verarbeitet werden und stellt in Folge dessen eine attraktive Alternative zu den sehr schwer prozessierbaren und sehr teuren Polyimidharzen dar.

4.3.2. Interpenetrierende polymere Netzwerke basierend auf Cyanatesterharzen, Epoxidharzen und PETI-Harzen

Im vorangegangenen Kapitel wurde im Laufe der Materialcharakterisierung festgestellt, dass Duromere, bestehend aus dem Phenylnovolak Cyanatesterharz **66** in Kombination mit APB-ODA-BPDA-PEPA **74** und 2,2'-Diallylbisphenol A **35**, eine signifikant erhöhte hygrothermale Beständigkeit im Vergleich zu reinen gehärteten Cyanatesterharzen aufweisen. Darüber hinaus wurde bereits im Rahmen dieser Arbeit (vgl. Kapitel 4.1.2) sowie von anderen Gruppen⁷⁵⁻⁷⁸ nachgewiesen, dass eine verbesserte hygrothermale Beständigkeit von Cyanatesterharzen auch durch Kombination mit Epoxidharzen und der daraus resultierenden Oxazolidinonbildung erreicht wird.

Aus diesem Grund soll im Folgenden ein Duromer, bestehend aus dem Phenylnovolak Cyanatesterharz **66** und dem Epoxidharz **73** in Kombination mit APB-ODA-BPDA-PEPA **74** sowie dem Phasenvermittler 2,2'-Diallylbisphenol A **35**, dargestellt werden, um eine noch bessere hygrothermale Stabilität des resultierenden Duromers zu generieren.

Zur Untersuchung des Vernetzungsverhaltens der Formulierung, bestehend aus den drei Harzsystemen, sind DSC-Untersuchungen an der ungehärteten sowie einer bei 250°C für 1,5 h gehärteten Formulierung durchgeführt worden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.62 exemplarisch dargestellt.

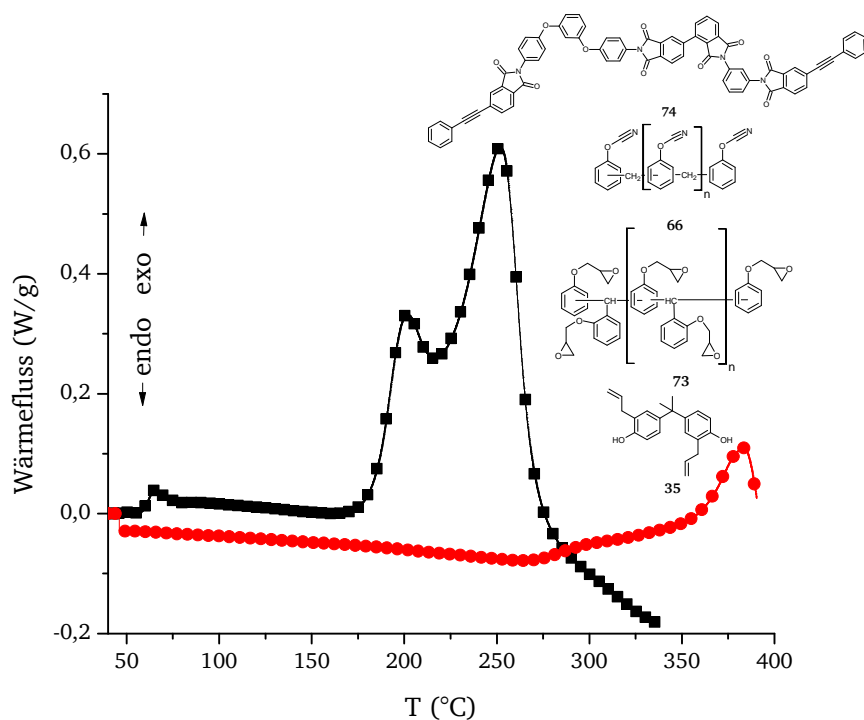


Abbildung 4.62: DSC-Spektren einer ungehärteten (schwarz) sowie einer bei 250°C für 1,5h gehärteten (rot) Harzformulierung aus 54 Gew.-% **66**, 27 Gew.-% **73**, 15 Gew.-% **74** sowie 4 Gew.-% **35**. Heizrate: 5 K/min, Spülgas: N₂.

Abbildung 4.62 zeigt, dass im ungehärteten Zustand (schwarzer Graph) die Polymerisation bei $T_{\Delta H, \text{onset}, 1} = 166^{\circ}\text{C}$, mit $T_{\Delta H, \text{max}, 1} = 198^{\circ}\text{C}$ auftritt. Des Weiteren ist ein zweites Maximum bei $T_{\Delta H, \text{max}, 2} = 252^{\circ}\text{C}$ zu beobachten. Dies wird auf die Ausbildung von Triazin **16** und Oxazolidinon **20**, katalysiert durch Iminocarbonat **15**, welches sich ausgehend von dem Cyanatesterharz **66** und DABPA **35** bildet, zurückgeführt. Nach dem Härten der Formulierung bei 180°C und 250°C gemäß dem Härtezyklus, beschrieben in Kapitel 6.4.8, werden Nachvernetzungen bei Temperaturen, beginnend bei $T_{\Delta H, \text{onset}} = 266^{\circ}\text{C}$, mit Enthalpiemaxima bei 293°C, 340°C und 385°C beobachtet (roter Graph, Abbildung 4.62). Da davon ausgegangen wird, dass nach dem Härten bei 250°C die Vernetzung des Triazin / Oxazolidinonnetzwerks, ausgehend von **66** und **73**, abgeschlossen ist, werden die beobachteten Nachvernetzungen mit Additionen zwischen den Allylfunktionen von DABPA **35** und den Phenylethynylgruppen von APB-ODA-BPDA-PEPA **74** gemäß der postulierten En-Diels-Alder-Reaktion (Schema 4.7, S. 99) beschrieben. Darüber hinaus ist die Reaktion mit einem Enthalpiemaximum bei 385°C auf klassische Ethin-Ethin-Additionen des PETI-Harzes **74** gemäß Schema 3.17 (S. 31) zurückzuführen. Da DABPA **35** bereits über Iminocarbonatfunktionen kovalent an das Triazin / Oxazolidinon-Netzwerk gebunden ist, resultiert durch die Addition von **35** mit **74** eine kovalente Verknüpfung der Triazin / Oxazolidinon- und PETI-Netzwerke. Dies wird auch mit Hilfe von DMTA-Untersuchungen an 250°C gehärteten sowie an 300°C getemperten Formulierungen aus **66/73/74/35** festgestellt (Abbildung 4.63).

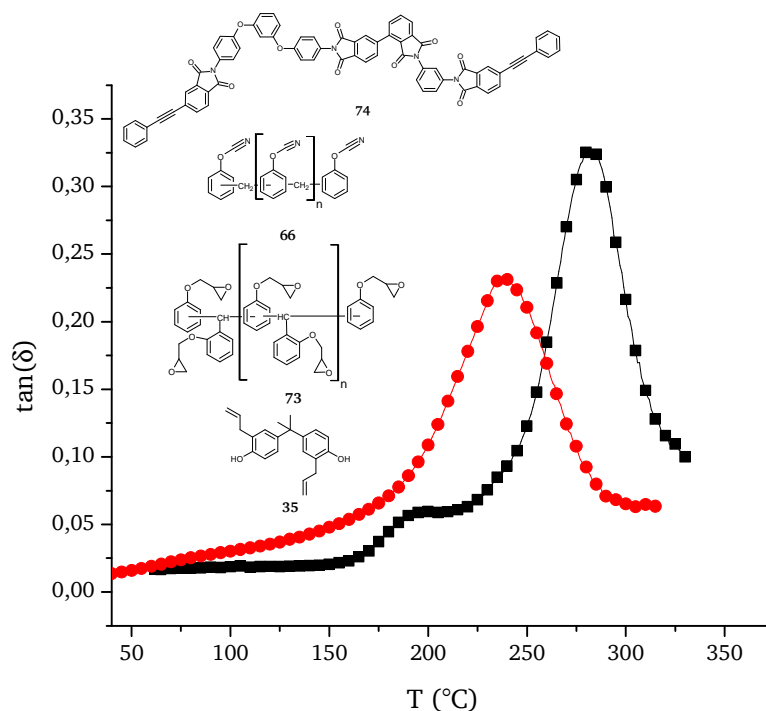


Abbildung 4.63: DMTA-Spektrums der bei 250°C gehärteten (schwarz) sowie bei 300°C getemperten (rot) Harzformulierungen, bestehend aus 54 Gew.-% **66**, 27 Gew.-% **73**, 15 Gew.-% **74** sowie 4 Gew.-% **35**. Heizrate: 3 K/min, Deformation: 0,05%, Frequenz: 1 Hz.

Nach dem Härten bei 250°C (schwarzer Graph, Abbildung 4.63) sind in der $\tan(\delta)$ -Funktion des DMTA-Spektrums der gehärteten Harzformulierung aus **66/73/74/35** zwei Maxima zu erkennen, wobei das erste Maximum im Temperaturbereich von 175°C bis 200°C liegt und somit auf den Schmelzbereich von ungehärtetem APB-ODA-BPDA-PEPA **74** zurückzuführen ist. Das zweite Maximum bei circa 285°C wird auf die T_g des Polytriazinnetzwerks zurückgeführt. Auch in diesem Fall ist nach dem Tempern bei 300°C nur noch ein Signal in der $\tan(\delta)$ -Funktion des DMTA-Spektrums zu erkennen. In Kombination mit den Erkenntnissen aus den vorausgegangenen DSC-Untersuchungen und in Anlehnung an Schema 4.7 (S. 99) kann daraufhin geschlossen werden, dass ein homogenes Netzwerk nach dem Tempern bei 300°C aus **66/73/74/35** resultiert. Es ist jedoch festzuhalten, dass die erreichten Glasübergangstemperaturen verglichen zu anderen in dieser Arbeit dargestellten Hochtemperatur-stabilen Materialien sehr niedrig sind (Tabelle 4.12).

Tabelle 4.12: Zusammenfassung der Glasübergangstemperaturen sowie der K_{IC} -Werte der Duomere, bestehend aus **66/73/74/35**.

(66+73)/(74+35) / (w/w)ⁱ	T_g / °C	T_{onset} / °C	$T_{g,wet}^j$ / °C	$T_{onset,wet}^j$ / °C	K_{IC} / MPa√m
6/1	255	207	-	-	0,56 (± 0,03)
5/1	218	178	212	174	0,74 (± 0,05)
4/1	237	199	230	197	1,07 (± 0,07)
3/1	223	189	223	190	0,83 (± 0,08)

Tabelle 4.12 zeigt deutlich, dass mit steigendem Gewichtsanteil an **74** und **35** die T_g und die T_{onset} der Duomere stark abnehmen. Gleichzeitig sinkt die Wasseraufnahme und damit verbunden auch der Verlust der Glasübergangstemperatur nach Feuchteaufnahme, was im Einklang mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.3.1 steht.

Die Mindestanforderung für die Glasübergangstemperatur, speziell des $T_{onset,wet}$, von neuartigen Hochtemperaturmaterialien in der Luft- und Raumfahrtindustrie beträgt in etwa 210°C. Betrachtet man unter diesem Aspekt die erzielten Glasübergangstemperaturen der IPN aus **66/73/74/35** unter feuchten Bedingungen in Tabelle 4.12, so kann daraus geschlossen werden, dass die thermischen Eigenschaften der Duomere nicht ausreichend für solche Anwendungen sind. Eine Interpretation des enormen Verlusts der thermischen Eigenschaften der IPN aus **66/73/74/35** im Vergleich zu den IPN aus **66/74/35** aus Kapitel 4.3.1 stellt das Absinken der Netzwerkdicke dar. Durch die Zugabe einer dritten Harzkomponente in Form des Epoxidharzes **73** ist die Inhomogenität des resultierenden Duomers so enorm, dass im Laufe der Nachvernetzung zwischen den Allylgruppen von DABPA **35** und den Phenylethynylgruppen von **74** keine ausreichend hohe Netzwerkdicke erzielt wird. Da die Netzwerkdicke von Duomeren im direkten Zusammenhang mit den thermischen und mechanischen Eigenschaften der Materialien steht, resultiert zwar eine sehr gute Schlagzähigkeit, jedoch eine zu geringe thermische Beständigkeit.

Zudem fällt auf, dass die Schlagzähigkeiten der Materialien im Vergleich zu anderen hochtemperaturstabilen Duomeren außergewöhnlich hoch sind, was wiederum auf die Inhomogenität des Netzwerks und der daraus resultierenden niedrigen Vernetzungsdichte zurückgeführt wird. In diesem Zusammenhang wurde mittels REM-Untersuchungen der Bruchfläche der K_{IC} -Prüfkörper festgestellt, dass die IPN aus **66/73/74/35** eine hohe Rauigkeit und damit verbunden eine hohe plastische Deformation aufweisen (Abbildung 4.64, unten).

ⁱ In allen Versuchen beträgt das Gewichtsverhältnis von **66/73** = 2/1 (w/w) sowie das Gewichtsverhältnis von **74/35** = 4/1 (w/w).

^j Bestimmt nach Einlagerung in 70°C dest. Wasser über einen Zeitraum von 14 Tagen.

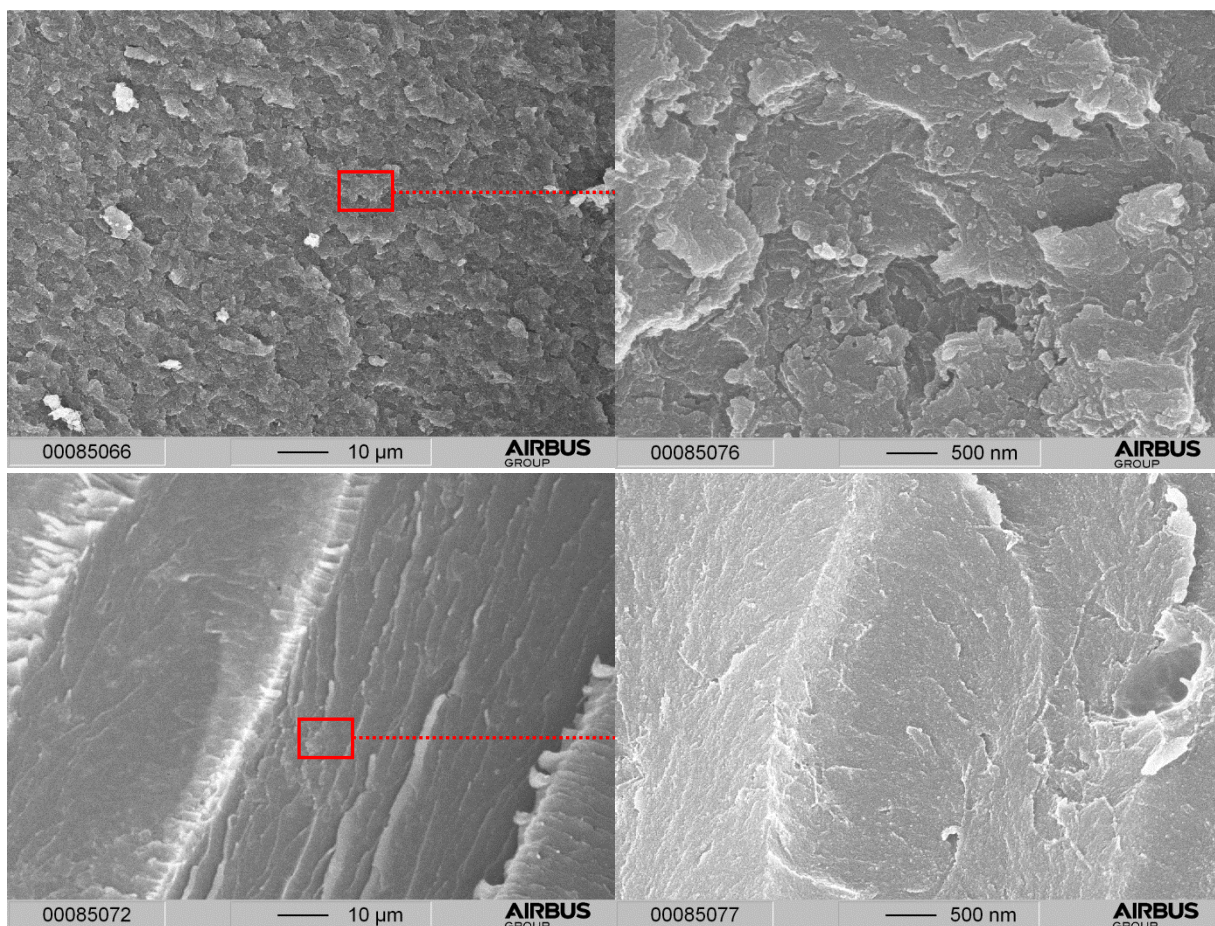


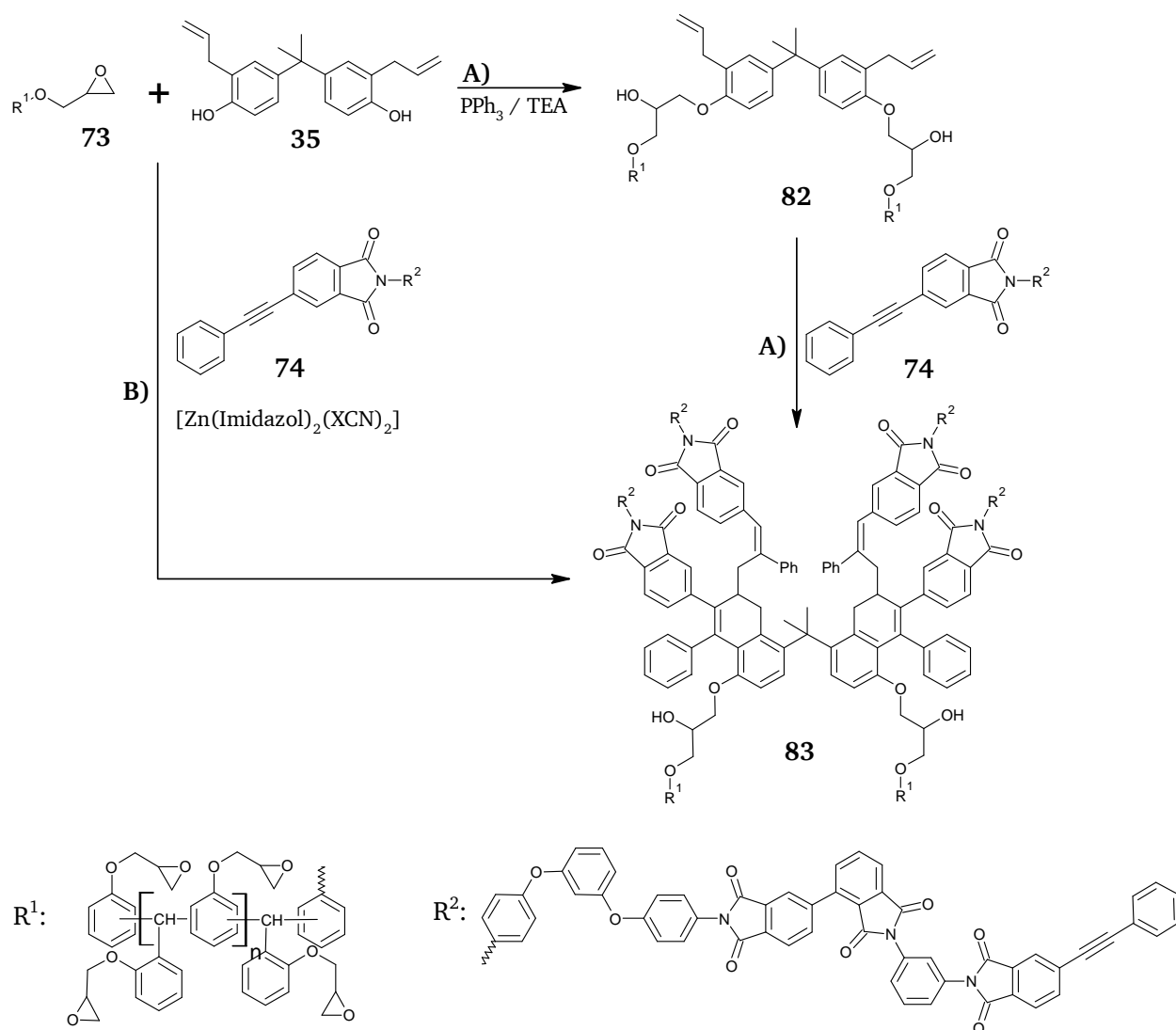
Abbildung 4.64: REM Aufnahmen der gehärteten (250°C, 1,5 h, oben links und rechts) sowie getemperten (300°C, 2,5 h, unten links und rechts) Formulierungen, bestehend aus 54 Gew.-% **66**, 27 Gew.-% **73**, 15 Gew.-% **74** sowie 4 Gew.-% **35**.

Vergleicht man die gehärteten und getemperten Formulierungen aus **66/73/74/35**, so fällt auf, dass die Bruchfläche des gehärteten Materials, im Vergleich zu dem getemperten Material, eine wesentlich größere Rauigkeit respektive Inhomogenität besitzt. In Kombination mit den Ergebnissen der DSC- und DMTA-Untersuchungen wird infolgedessen die durch das Tempern erreichte Homogenität des Duromers durch die vernetzende Addition der Allylfunktionen von **35** mit den Phenylethinylnfunktionen von **74** gemäß der in Schema 4.7 postulierten En-Diels-Alder-Reaktion und durch die daraus resultierende Ausbildung eines homogenen Netzwerks interpretiert.

Sieht man über die unzureichende Temperaturbeständigkeit der IPN aus **66/73/74/35** hinweg, so kann man zusammenfassen, dass mit Hilfe der Cyanatester-Epoxid-PETI-Harzformulierungen in Kombination mit dem allylischen Phasenvermittler **35** der in Schema 4.7 postulierte Mechanismus der En-Diels-Alder-Reaktion zwischen DABPA **35** und APB-ODA-BPDA-PEPA **74** bestätigt wurde.

4.3.3. Interpenetrierende polymere Netzwerke basierend auf Epoxidharzen und PETI-Harzen

Wie in den vorherigen Kapiteln gezeigt wurde, können interpenetrierende polymere Netzwerke auf der Grundlage von Cyanatester-, Epoxidharzen und Phenylethynyl-terminierten Imiden mit Hilfe des Phasenvermittlers **35** dargestellt werden. Nunmehr ist zu untersuchen, welche Eigenschaften Formulierungen aus Hochtemperatur-stabilen Epoxidharzen und oligomeren Imiden in Kombination mit **35** aufweisen. Daher soll im Folgenden ein Duomer, bestehend aus dem Epoxidharz **73** in Kombination mit APB-ODA-BPDA-PEPA **74** und 2,2-Diallylbisphenol A **35** dargestellt werden und die Eigenschaften des Duomers sowie der entsprechenden Formulierung hinsichtlich Fertigung und Anwendung unter erhöhten Temperaturen in Strukturbauteilen untersucht werden. Dabei wird die reaktive Formulierung über zwei verschiedene Syntheserouten realisiert, welche in Schema 4.11 dargestellt sind.



Zum einen ist es sinnvoll, zunächst das Präpolymer **82** durch Addition der phenolischen OH-Gruppen des 2,2'-Diallylbisphenol A **35** an die Oxirangruppe von **73** darzustellen. Dabei wird die nukleophile Addition in Anlehnung an die Literatur^{164, 165} von **35** an **73** mit Hilfe der Lewisbasen Triphenylphosphan(PPh₃) oder Triethanolamin(TEA) katalysiert. Durch anschließende Zugabe von APB-ODA-BPDA-PEPA **74** wird die Vernetzung über eine En-Diels-Alder-Reaktion zwischen Allylfunktionen von **35** und Phenylethinylfunktionen von **74** thermisch initiiert.

Alternativ wird eine Formulierung, bestehend aus Epoxidharz **73**, APB-ODA-BPDA-PEPA **74** und 2,2'-Diallylbisphenol A **35**, direkt mit Hilfe von latent härtenden Systemen vernetzt. In diesem Zusammenhang findet zunächst eine anionische Homopolymerisation der Epoxidharzverbindung **73** statt. Diese wird thermisch latent mit Hilfe von Zink-Imidazol Komplexen gemäß Schema 4.5 (S. 79) initiiert.

Eine latente Vernetzung mit Dicyandiamid über eine von Gilbert et al.¹⁶⁶ postulierte Cyclisierung ist in diesem Fall nicht sinnvoll, da die Polyaddition der Oxirangruppen nur mit DICY ohne eine additive Inkorporation der Hydroxygruppen von **35** abläuft, was eine kovalente Verknüpfung von **35** an **73** nicht ermöglicht.

Synthese des Präpolymers **82** und Vernetzung mit APB-ODA-BPDA-PEPA **74**

Die nukleophile Addition von **35** an **73**, mit Katalyse von PPh₃, wird bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt (vgl. Tabelle 6.5, S. 151). Da Lewisbasen auch als Initiatoren für die Homopolymerisation von Epoxidharzen dienen¹⁶⁴, wurde die Reaktionstemperatur so festgelegt, dass keine frühzeitige Vernetzung der Formulierung erfolgt. In diesem Zusammenhang ist festzuhalten, dass bei einer Reaktionstemperatur von mehr als 100°C eine Vernetzung der Harzformulierung anhand der Gelierung der Reaktionsmischung zu beobachten war. Die nukleophile Addition wird demnach bei 95°C sowie einem Überschuss an Hydroxy- zu Oxiranfunktionen durchgeführt. Durch den Überschuss an Hydroxy-im Vergleich zu Oxirangruppen soll eine Mehrfachfunktionalisierung von **73** und folglich eine Vernetzung vermieden werden. Da die Hydrophobizität des Addukts von **35** und **73** mit steigendem Funktionalisierungsgrad des Epoxidharzes **73** zunimmt, wurde der Reaktionsfortschritt dieser nukleophilen Addition mit Hilfe von HPLC verfolgt. Das HPLC-Chromatogramm einer Reaktionsmischung bei unterschiedlichen Reaktionszeiten ist in Abbildung 4.65 exemplarisch dargestellt.

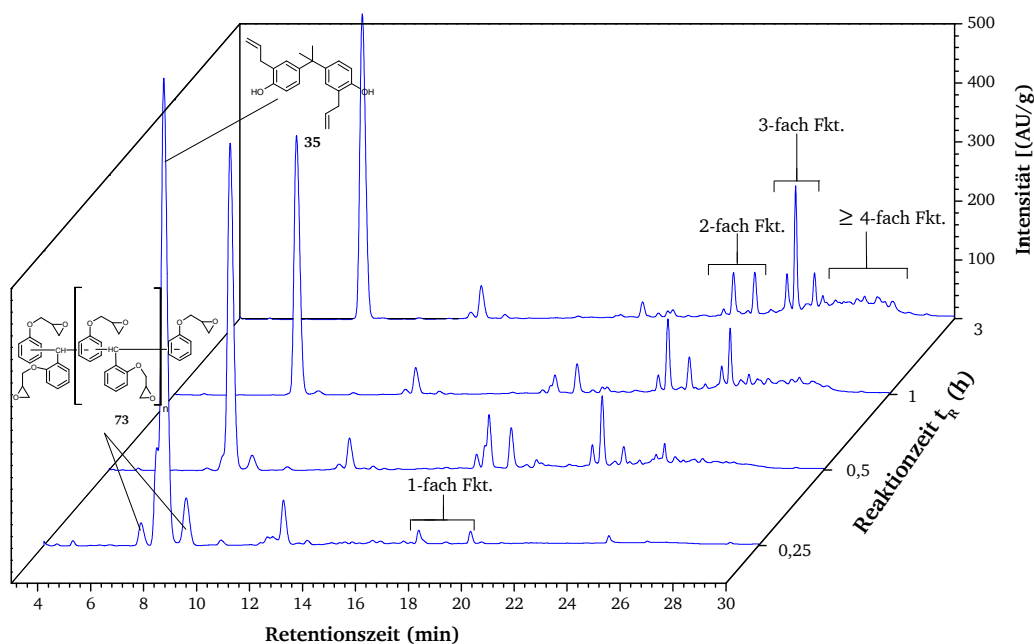


Abbildung 4.65: HPLC-Chromatogramme der Reaktionsmischung aus Epoxidharz **73** und 2,2'-Diallylbisphenol A **35** mit 0,1 Gew.-% PPh_3 bei 95°C : Reaktionszeiten (von unten nach oben) $t_R = 17 \text{ min}$, 30 min , 1 h , 3 h . Gradient: 55% - 100% Acetonitril zu Wasser in 20 min, Säule: C18 YMC-Pack ODS-A.

Die charakteristischen Signale der Edukte **73** (7 min und 9 min Retentionszeit) und **35** (8,5 min Retentionszeit) nehmen im Laufe der Reaktion ab. Bereits nach 17 Minuten Reaktionszeit werden erste Addukte von **35** an **73** beobachtet (18 min und 20,5 min Retentionszeit). Das Signal des ersten Addukts wird im Laufe der nukleophilen Additionsreaktion zunächst stärker, nimmt jedoch mit steigender Reaktionszeit wieder ab, wohingegen die Signale, welche mehrfachfunktionalisierte Addukte repräsentieren, zunehmen. Da **35** im Überschuss eingesetzt wird, ist auch nach quantitativer Umsetzung des Epoxidharzes **73** ein Überschuss an 2,2'-Diallylbisphenol A **35** im Produkt enthalten (vgl. Abbildung 4.65, $t_R = 3 \text{ h}$).

In diesem Zusammenhang wird festgehalten, dass die nukleophile Addition von **35** an **73** ebenfalls unter TEA-Katalyse durchgeführt wurde. Auch hier wurde die Bildung der Addukte mittels HPLC beobachtet. Allerdings zeigte sich im Laufe der HPLC Charakterisierungen, dass die Umsätze wesentlich geringer waren, als die der Additionsreaktion katalysiert mit PPh_3 . Deshalb wurde beschlossen, dass weitere Untersuchungen der Synthese des Präpolymers **82** PPh_3 -katalysiert durchgeführt werden.

Eine Überprüfung des Umsatzes der Oxiranfunktionen von **73** mit Hilfe von FT-IR ist in diesem Fall nicht geeignet, da die charakteristische C-O-Schwingung der Oxirangruppe von der allylischen C-H-Schwingung von 2,2'-Diallylbisphenol A **35** überlagert wird (vgl. Abbildung 4.66). Aus diesen Grund kann die Umsetzung der Oxirangruppen von **73** mittels nukleophiler Addition mit 2,2'-Diallylbisphenol A **35** unter PPh_3 -Katalyse nach einer Reaktionszeit von mehr als drei Stunden nicht als quantitativ mittels FT-IR bestätigt werden.

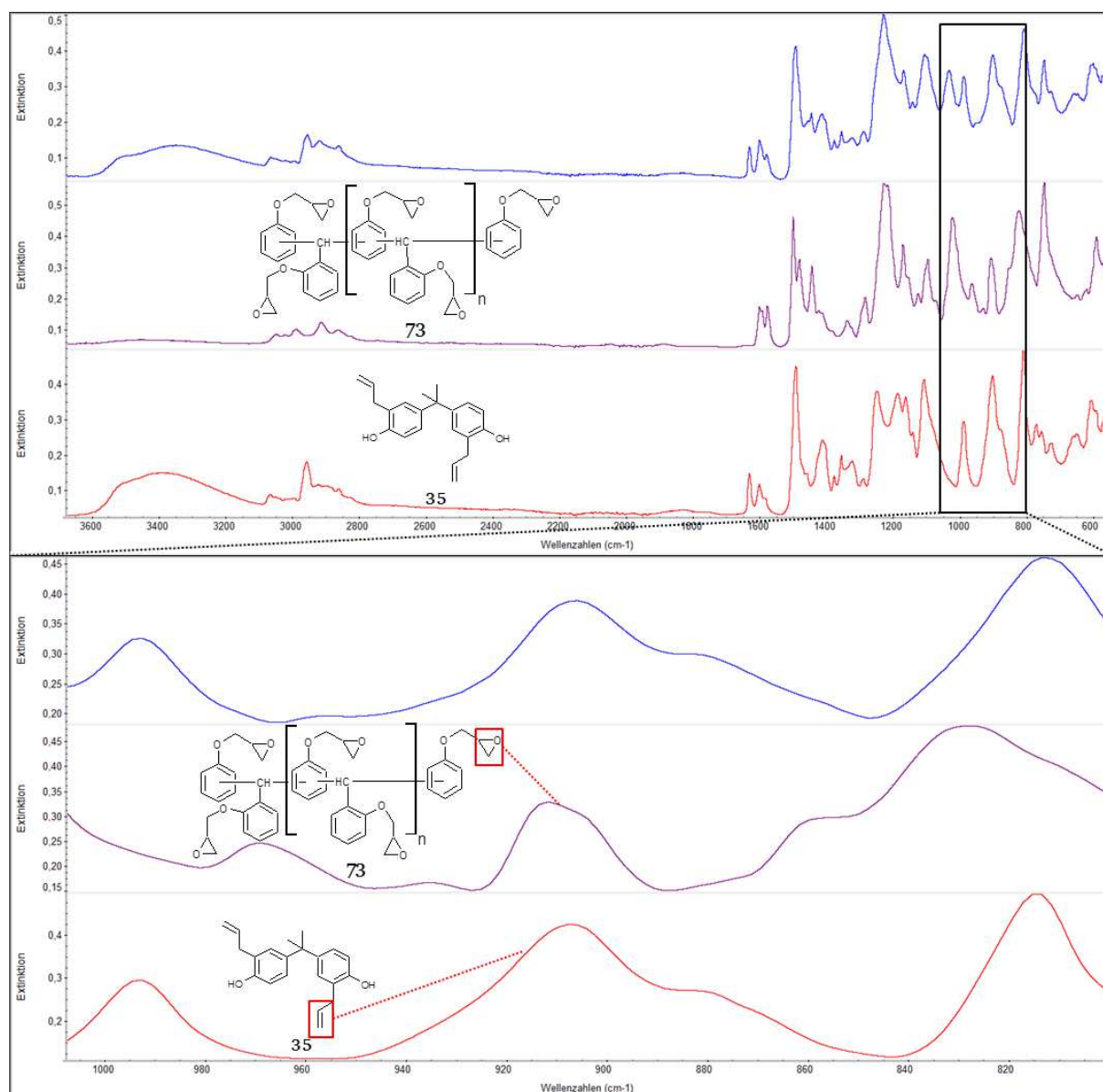


Abbildung 4.66: FT-IR-Spektren von 2,2'-Diallylbisphenol A **35** (Rot, unten), Epoxidharz **73** (Lila, Mitte) und der Reaktionsmischung aus beiden Edukten mit 0,1 Gew.-% Triphenylphosphan nach 3 h Reaktionszeit bei 95°C (Blau, oben). Oberes Spektrum: Gesamter Wellenzahlbereich von 550 cm^{-1} bis 3700 cm^{-1} ; Unteres Spektrum: Wellenzahlbereich von 800 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} .

Der nächste Schritt der Darstellung des Duomers **83** wird mittels thermisch induzierter Copolymerisation zwischen Präpolymer **82** und APB-ODA-BPDA-PEPA **74** realisiert. Da das Präpolymer **82** ein großes Molekulargewicht besitzt, welches nach Flory-Huggins (Gleichung 10, S. 64) einen entscheidenden Einfluss auf die Löslichkeit von zwei Polymeren ineinander hat, musste zunächst die Löslichkeit von **74** in der Präpolymermischung, bestehend aus **82** und einem Überschuss an **35**, mittels lichtmikroskopischer Untersuchungen bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.67 dargestellt.

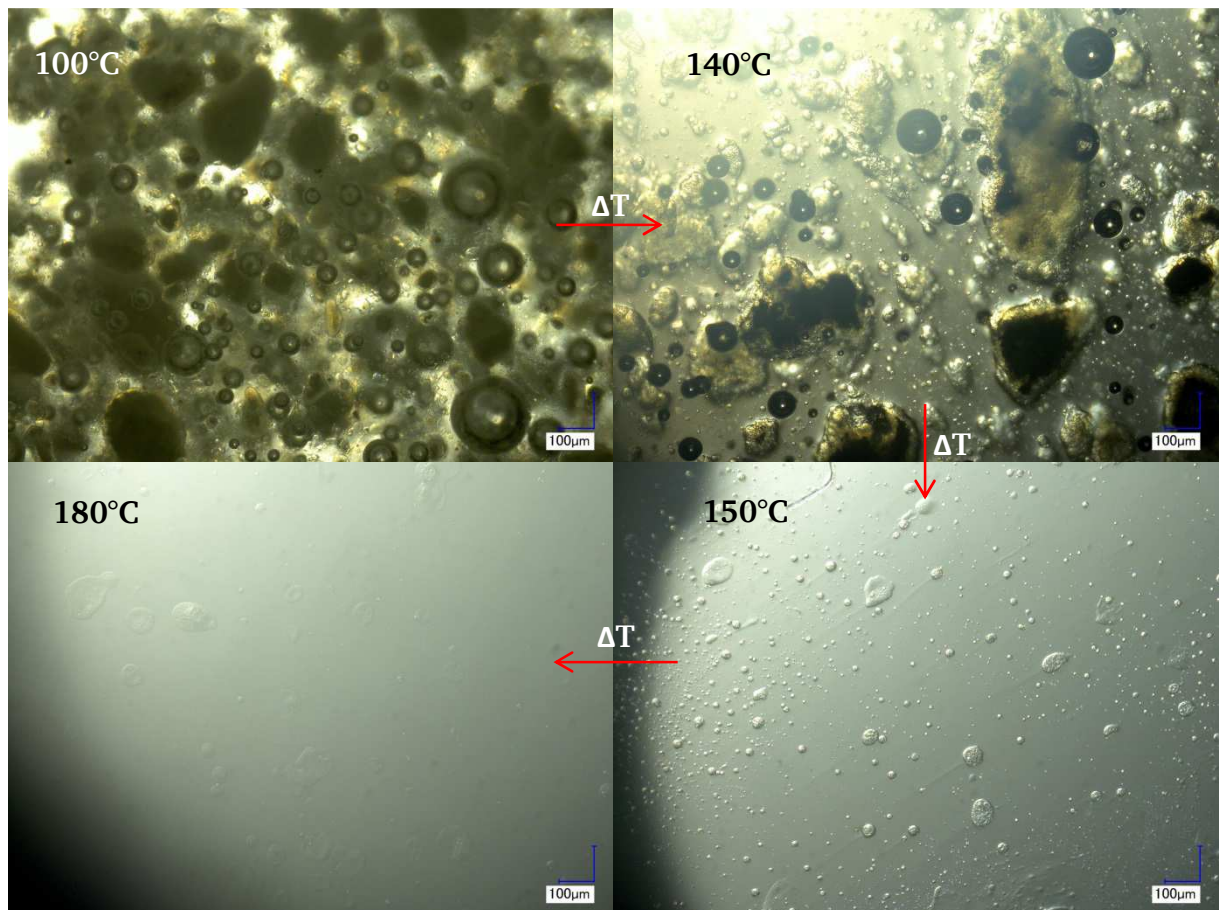


Abbildung 4.67: Dynamischer Löslichkeitsversuche mit APB-ODA-BPDA-PEPA **74** (fest bei 100°C) und der Präpolymermischung, bestehend aus Präpolymer **82** sowie Überschuss von 2,2'-Diallylbisphenol A **35** (flüssig bei 100°C) unter dem Lichtmikroskop mit einer Heizrate von 1 K/min.

Eine sehr gute Löslichkeit von APB-ODA-BPDA-PEPA **74** im Präpolymer **82** ist bei Temperaturen von mehr als 140°C zu erkennen, was die Grundvoraussetzung für LCM-Prozesse in Kombination mit diesem Harzsystem darstellt.

Die Charakterisierung der Vernetzungskinetik der Präpolymermischung, bestehend aus Präpolymer **82**, einem Überschuss an **35** sowie APB-ODA-BPDA-PEPA **74** ist mittels DSC-Messungen durchgeführt worden. Ein DSC-Spektrum dieser Formulierung ist vergleichend mit den DSC-Spektren von unmodifiziertem APB-ODA-BPDA-PEPA **74** sowie dem Epoxidharz **73** in Abbildung 4.68 dargestellt.

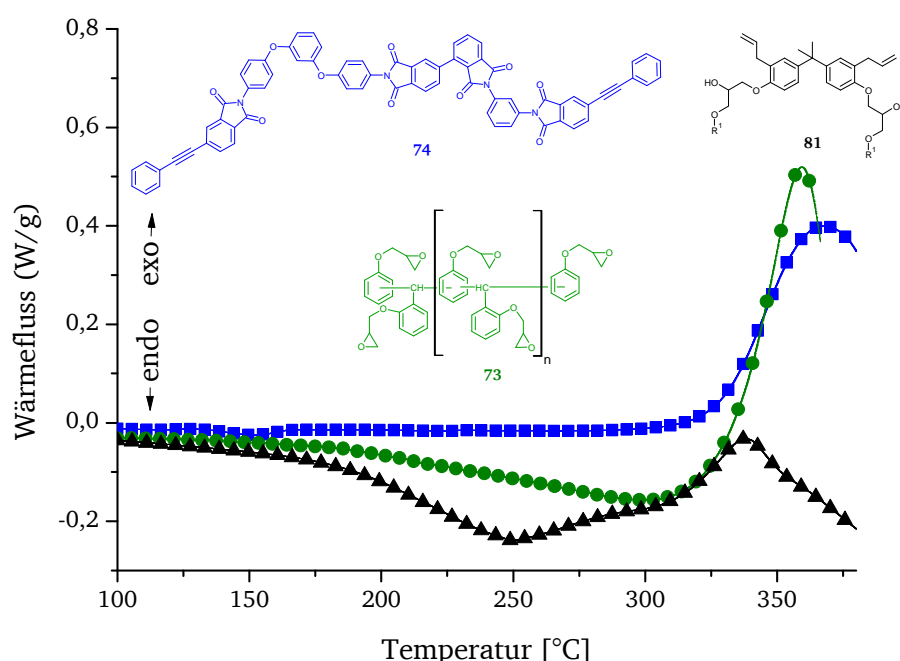


Abbildung 4.68: Schwarz: DSC-Spektrum einer nicht gehärteten Präpolymermischung, bestehend aus Präpolymer **82** und 2,2'-Diallylbisphenol A **35** sowie APB-ODA-BPDA-PEPA **74** ($\omega_{74} = 0,1$ (w/w)); Grün: DSC-Spektrum von ungehärtetem Epoxidharz **73**, Blau: DSC-Spektrum von ungehärtetem APB-ODA-BPDA-PEPA **74**. Heizrate: 5 K/min, Spülgas: N₂.

Im DSC-Spektrum der Präpolymermischung ist zunächst in einem Temperaturbereich von 170°C bis 205°C ein endothermer Prozess zu beobachten, der auf verdampfendes 2,2'-Diallylbisphenol A **35** zurückgeführt wird, welches im Überschuss in der Formulierung vorliegt. Da die Oxiranfunktionen von **73** im Laufe der vorangegangenen nukleophilen Addition quantitativ zum Präpolymer **82** umgesetzt wurden, kann **35** nicht weiter polymeranalog mit **73** reagieren, was zum Verdampfen von **35** bei Temperaturen von mehr als 170°C führt. Das Verdampfen von **35** führte zu einer signifikanten Blasenbildung in der vernetzten Matrix des Duromers, wodurch es nicht möglich war, qualitativ hochwertige Materialien aus dem Präpolymer **82** und dem oligomeren Imid **74** darzustellen.

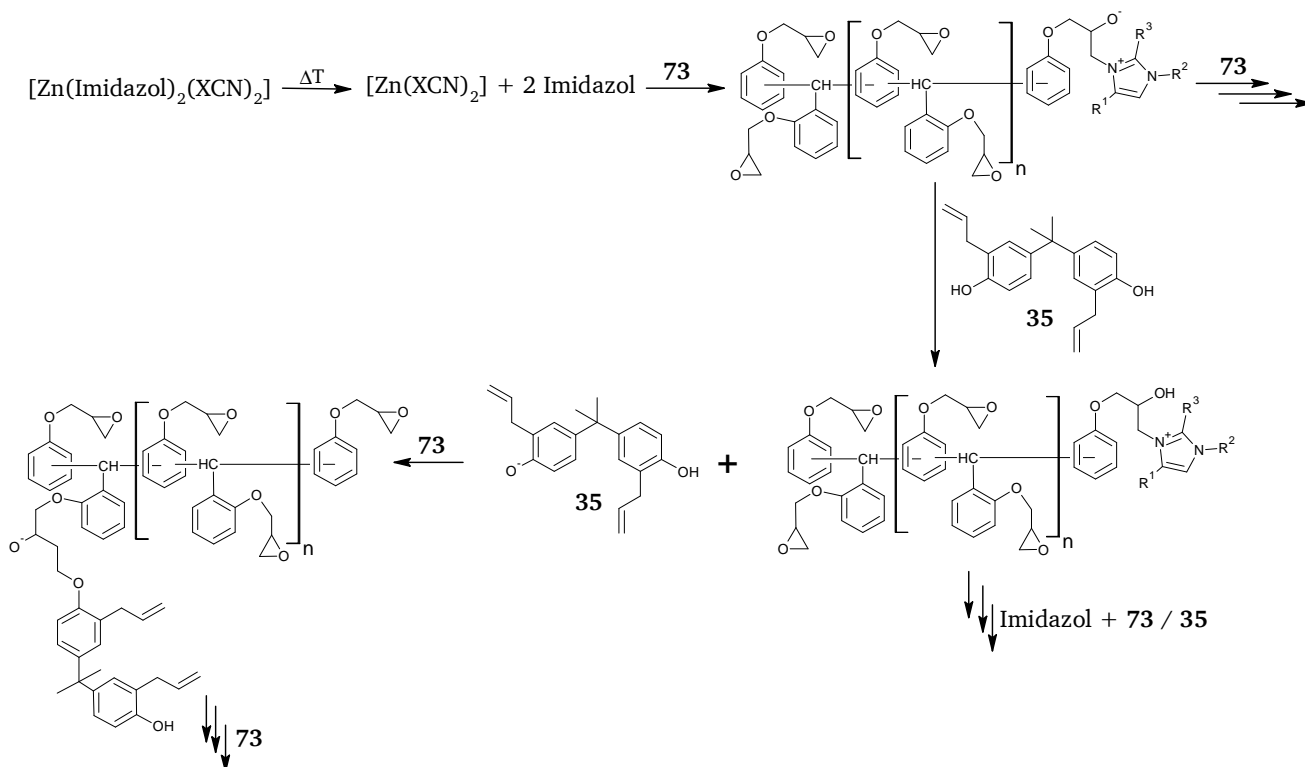
Des Weiteren ist ab einer Temperatur von 250°C ein exothermer Prozess zu beobachten. Analog zu den Schlussfolgerungen aus Kapitel 4.3.1 und 4.3.2 sowie im Einklang mit dem postulierten Mechanismus in Schema 4.7 (S. 99) wird diese Reaktion mit der En-Reaktion der Allylgruppe des Präpolymers **82** und den Phenylethynylgruppen von **74** erklärt. Darüber hinaus wird eine exotherme Reaktion der Formulierung aus Präpolymermischung und APB-ODA-BPDA-PEPA **74** ab einer Temperatur von 300°C mit $T_{\Delta H, \max} = 330^\circ\text{C}$ beobachtet. Da davon ausgegangen wird, dass die Oxiranfunktionen von **73** in der Präpolymermischung vollständig umgesetzt sind, wird dieser exotherme Prozess auf eine weitere Addition von **74** mit den Allylfunktionen von **74** gemäß der 2+4-Cycloaddition nach Schema 4.7 erklärt.

Aufgrund der erläuterten Blasenbildung war es nicht möglich, qualitativ hochwertige Materialien darzustellen. Folglich soll das Duomer **83**, ausgehend vom Epoxidharz **73**,

2,2'-Diallylbisphenol A **35** sowie APB-ODA-BPDA-PEPA **74** über eine direkte Synthesedurch eine latente anionische Homopolymerisation des Epoxidharzes **73** dargestellt werden.

Direkte Synthese des Duromers **83** mit latent initiierender Di(imidazol)zinkkomplexe

Mit Hilfe von latent initiierenden Di(imidazol)zinkkomplexen wird zunächst eine Polyaddition zwischen **73** und **35** gemäß Schema 4.12 initiiert.



Schema 4.12: Schematische Darstellung der anionischen Copolymerisation des Epoxidharzes **73** und 2,2'-Diallylbisphenol A **35** mit Hilfe von latent initiierenden Di(imidazol)zink-Komplexen.

Da sich in vorangegangenen Untersuchungen gezeigt hat, dass die En-Diels-Alder-Reaktion zwischen Allyl- und Phenylethynylgruppen erst bei Temperaturen von mehr als 250°C stattfindet, muss nach vollständigem Umsatz an Oxiranfunktionen von **73** APB-ODA-BPDA-PEPA **74** verteilt in der vernetzten Epoxidharzmatrix vorliegen. Die Zugabe der latenten Härter zur Formulierung hat den Vorteil, dass 2,2'-Diallylbisphenol A **35** über den in Schema 4.12 dargestellten Mechanismus kovalent in der vernetzten Epoxidharzmatrix gebunden wird und auf diese Weise bei Temperaturen von mehr als 170°C nicht mehr aus der Präpolymermischung migrieren kann. Die anschließende thermische Vernetzung über die in Schema 4.7 (S. 99) beschriebene En-Diels-Alder-Reaktionsfolge führt zu der Ausbildung eines kovalenten sequentiellen interpenetrierenden polymeren Netzwerks.

Im Zuge der Arbeiten, die zur Prozessoptimierung von Hochtemperatur-Epoxidharzen durchgeführt wurden (siehe Kapitel 4.2), hat sich der Härter $[Zn(1CE2E4MeI)_2(OCN)_2]$ als

besonders geeignet im Hinblick auf eine hohe Initiationstemperatur $T_{\Delta H, \text{onset}}$ herausgestellt, weshalb dieser auch in Kombination mit der in diesem Kapitel verwendeten Harzformulierung verwendet wird.

Zur Charakterisierung der Vernetzungskinetik der Harzformulierung ist in Abbildung 4.69 exemplarisch das DSC-Spektrum der Formulierungen mit $[\text{Zn}(\text{1CE2E4MeI})_2(\text{OCN})_2]$ dargestellt.

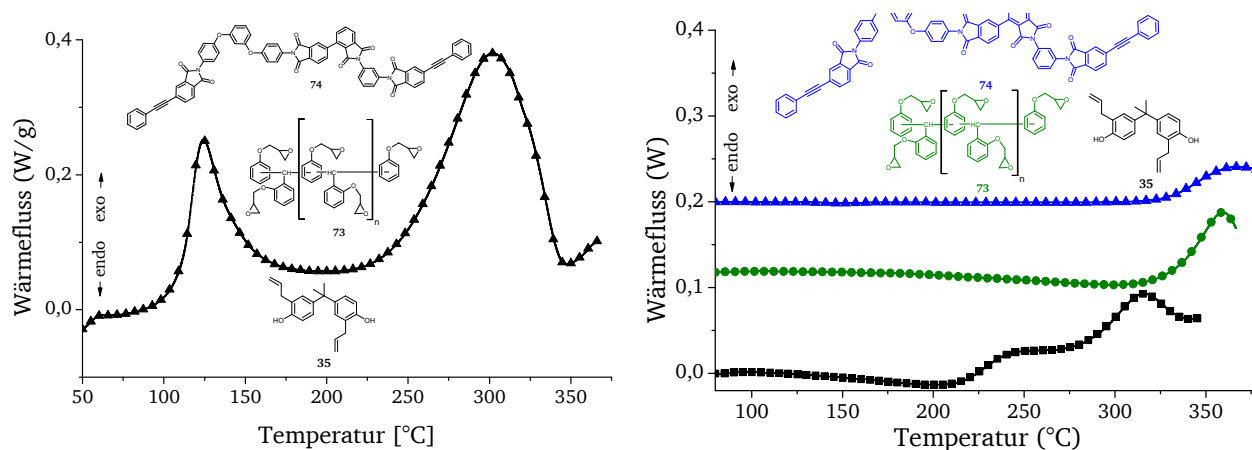


Abbildung 4.69: Links: DSC-Spektrum einer Formulierung, bestehend aus Epoxidharz **73**, 2,2'-Diallylbisphenol A **35** und APB-ODA-BPDA-PEPA **74** (1/0,05/0,05 (w/w/w)) mit 3 Gew.-% $[\text{Zn}(\text{1CE2E4MeI})_2(\text{OCN})_2]$. Rechts: Schwarz: DSC-Spektrum einer bei 200°C für 30 min gehärteten Formulierung, bestehend aus **73**, **35** und **74** (1/0,05/0,05 (w/w/w)) mit 3 Gew.-% $[\text{Zn}(\text{1CE2E4MeI})_2(\text{OCN})_2]$; Grün: DSC-Spektrum von ungehärtetem Epoxidharz **73**, Blau: DSC-Spektrum von ungehärtetem APB-ODA-BPDA-PEPA **74**. Heizrate: 5 K/min, Spülgas: N_2 .

In dem DSC-Spektrum der ungehärteten Formulierung aus **73**, **74** und **35** mit $[\text{Zn}(\text{1CE2E4MeI})_2(\text{OCN})_2]$ (Abbildung 4.69, links) werden zwei exotherme Prozesse zwischen 110°C und 160°C respektive 230°C und 350°C beobachtet, wobei der erste exotherme Prozess der anionischen Homopolymerisation der Oxiranfunktionen von **73** zugeordnet wird. Der zweite exotherme Prozess im Temperaturbereich von 225°C bis 350°C wird auf eine Kombination aus Nachvernetzung der Oxirangruppen von **73** und En-Diels-Alder-Reaktion zwischen **35** und **74** zurückgeführt.

Die beschriebene En-Diels-Alder-Reaktion wurde ferner mit Hilfe von DSC-Untersuchungen an gehärteten Formulierungen aus **73**, **74** und **35** nachgewiesen (Abbildung 4.69, rechts, schwarzer Graph). Dabei findet ein exothermer Prozess zwischen 220°C und 350°C statt. Da die beobachteten exothermen Reaktionen der anionisch polymerisierten Harzformulierung nach dem Härten bei 200°C im Vergleich zu den reinen Harzen **73** und **74** (Abbildung 4.70, rechts, grüner Graph und blauer Graph,) unterschiedliche $T_{\Delta H, \text{onset}}$ sowie $T_{\Delta H, \text{max}}$ aufweisen, werden diese DSC-Signale auf die En-Diels-Alder-Reaktion zwischen Allylgruppen von **35** mit Phenylethynylgruppen von **74** zurückgeführt.

Das Vorliegen von dispergiertem APB-ODA-BPDA-PEPA **74** nach dem Härten bei 200°C in der Epoxidharzmatrix wurde weiterhin an dem Vorliegen von zwei T_g mittels DMTA-Messungen der gehärteten sowie der getemperten Materialien nachgewiesen (Abbildung 4.70).

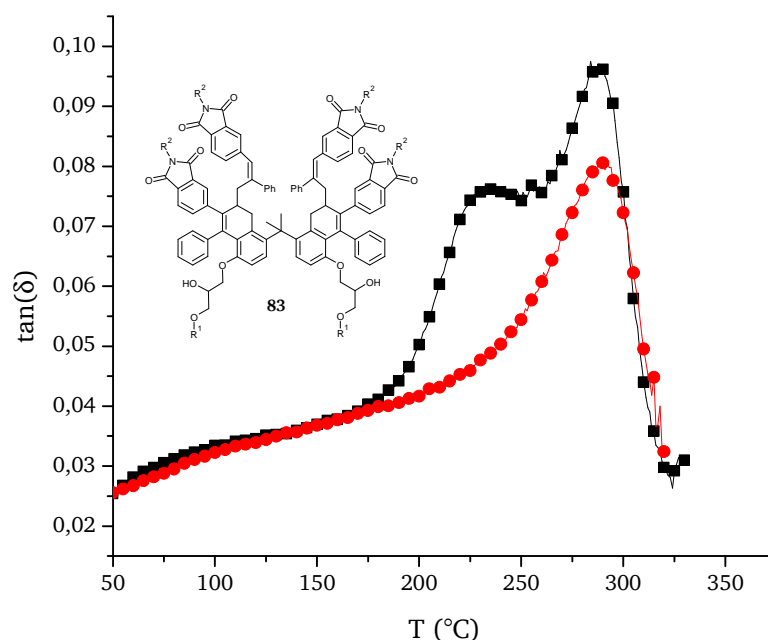


Abbildung 4.70: Schwarz: DMTA-Spektren der gehärteten Harzformulierungen aus dem Epoxidharz **73**, 2,2`-Diallylbisphenol A **35** und APB-ODA-BPDA-PEPA **74** (1/0,05/0,05 (w/w/w)) + 3 Gew.-% [Zn(1CE2E4MeI)₂(OCN)₂]. Schwarz: Gehärtet bei 200°C für 30 min; Rot: Getempert bei 250°C für 1 h. Heizrate: 3 K/min, Deformation: 0,05%, Frequenz: 1Hz.

Nach dem Tempern bei 250°C weist das Duromer nur noch eine T_g bei einer Temperatur von 292°C auf. Im Einklang mit den Ergebnissen der DSC-Untersuchungen kann daraus geschlossen werden, dass eine kovalente Verknüpfung der Harze **73** und **74** mittels En-Diels-Alder-Reaktion zwischen dem in der Epoxidharzmatrix kovalent gebundenen **35** und **74** im Laufe des Temperprozesses stattfindet. Die thermischen Eigenschaften des Duromers, bestehend aus dem Epoxidharz **73**, 2,2`-Diallylbisphenol A **35** und APB-ODA-BPDA-PEPA **74** (1/0,05/0,05 (w/w/w)) mit 3 Gew.-% [Zn(1CE2E4MeI)₂(OCN)₂], sind im Anhang in Tabelle 7.12 zusammengefasst.

Da sich bereits anhand der Cyanatester-PETI-Harz-Formulierungen (Kapitel 4.3.1) zeigte, dass die Wasseraufnahme mit steigendem Imidanteil abnimmt, ist Wasseraufnahme der Duromere, bestehend aus Epoxidharz **73**, APB-ODA-BPDA-PEPA **74** und 2,2`-Diallylbisphenol A **35**, als Funktion des Anteils von **74** in Abbildung 4.71 graphisch dargestellt.

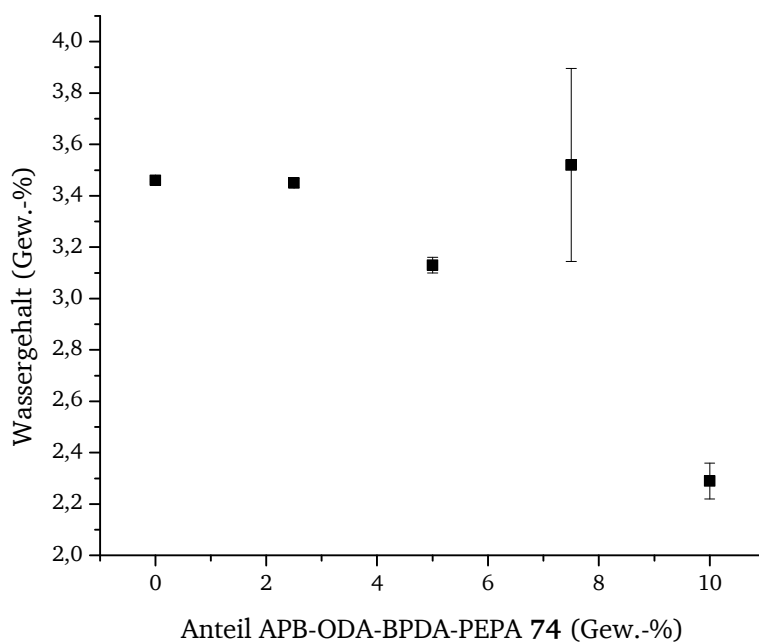


Abbildung 4.71: Gesamte Wasseraufnahme der Duromere aus Epoxidharz **73** / APB-ODA-BPDA-PEPA **74** / 2,2'-Diallylbisphenol A **35** (1/0,05/0,05 (w/w/w)), katalysiert mit 3 Gew.-% $[\text{Zn}(\text{1CE2E4MeI})_2(\text{OCN})_2]$ in Abhängigkeit des Anteils an **74** in der Gesamtformulierung nach Einlagerung in dest. Wasser für 14 Tage bei 70°C.

Die Wasseraufnahme der vernetzten Harzformulierung nimmt auch in diesem Fall mit steigender Konzentration an Phenylethynyl-terminiertem Imid **74** ab, was auf die hydrophobe polyaromatische Struktur sowie das äußerst resistente Polyimidrückgrat zurückgeführt wird.

Epoxid-PETI-2,2'-Diallylbisphenol A-Matrixharzformulierungen in CFK-Strukturen

Zur Herstellung von Kohlenstofffaserverstärkten Verbundwerkstoffen, ausgehend von der Matrixharzformulierung 73/74/35 und $[\text{Zn}(\text{1CE2E4MeI})_2(\text{OCN})_2]$, war zunächst die Viskosität bei Injektionstemperatur der Formulierung im ungehärteten Zustand zu bestimmen. Da die verwendete Formulierung hohe Viskositäten (>1000 mPas) bei Temperaturen von weniger als 80°C aufweist, musste dementsprechend eine Injektionstemperatur von mehr als 80°C verwendet werden. Die isothermen Viskositätsmessungen sind in Abbildung 4.72 zusammengefasst.

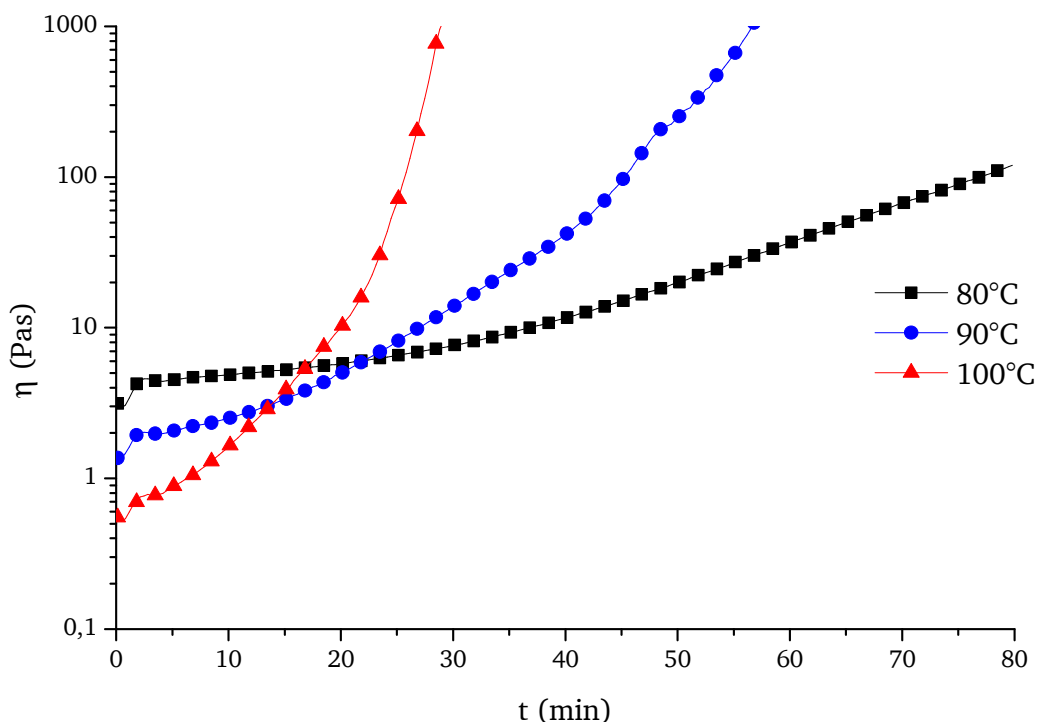


Abbildung 4.72: Isotherme Viskositätsmessungen der ungehärteten Harzformulierung aus Epoxidharz 73 / APB-ODA-BPDA-PEPA 74 / 2,2'-Diallylbisphenol A 35 (1/0,05/0,05 (w/w/w)), katalysiert mit 3 Gew.-% $[\text{Zn}(\text{1CE2E4MeI})_2(\text{OCN})_2]$. Deformation: 100%, Frequenz: 1 Hz.

Bei einer Temperatur von 80°C kann zwar eine hinreichend gute Prozessstabilität im Sinne einer konstanten Viskosität erzielt werden, jedoch ist die Viskosität so groß (> 3000 mPas), dass LCM-Prozesse nicht angewandt werden können. Auch eine Handlaminierung bei 80°C ist nicht durchzuführen, da bei einer solch hohen Viskosität die Fasern durch das Laminieren verzogen werden. Darüber hinaus ist eine konstante Viskosität der Formulierung bei Temperaturen von mehr als 80°C nicht gegeben. Aus diesem Grund wurde die Harzformulierung bei Raumtemperatur mit Hilfe eines Mörsers zerkleinert und auf das Gewebe G0939 mit einem spezifischen Flächengewicht verteilt, sodass ein theoretischer Faservolumengehalt von 55% resultiert.

Die Lamine wurden mit Hilfe eines Vakuumaufbaus bei 180°C gehärtet und anschließend freistehend bei 200°C und 250°C nachgehärtet. Die erzielte T_g sowie die T_{onset} des

CFK-Materials beträgt 232°C, respektive 225°C, was bedeutet, dass ein signifikanter Einfluss der Schlichte des Gewebes auf die Harzmatrix vorliegt. Die Qualität der dargestellten CFK-Lamine wurde darüber hinaus mittels lichtmikroskopischer Aufnahmen bestimmt, welche in Abbildung 4.73 zusammengefasst sind.

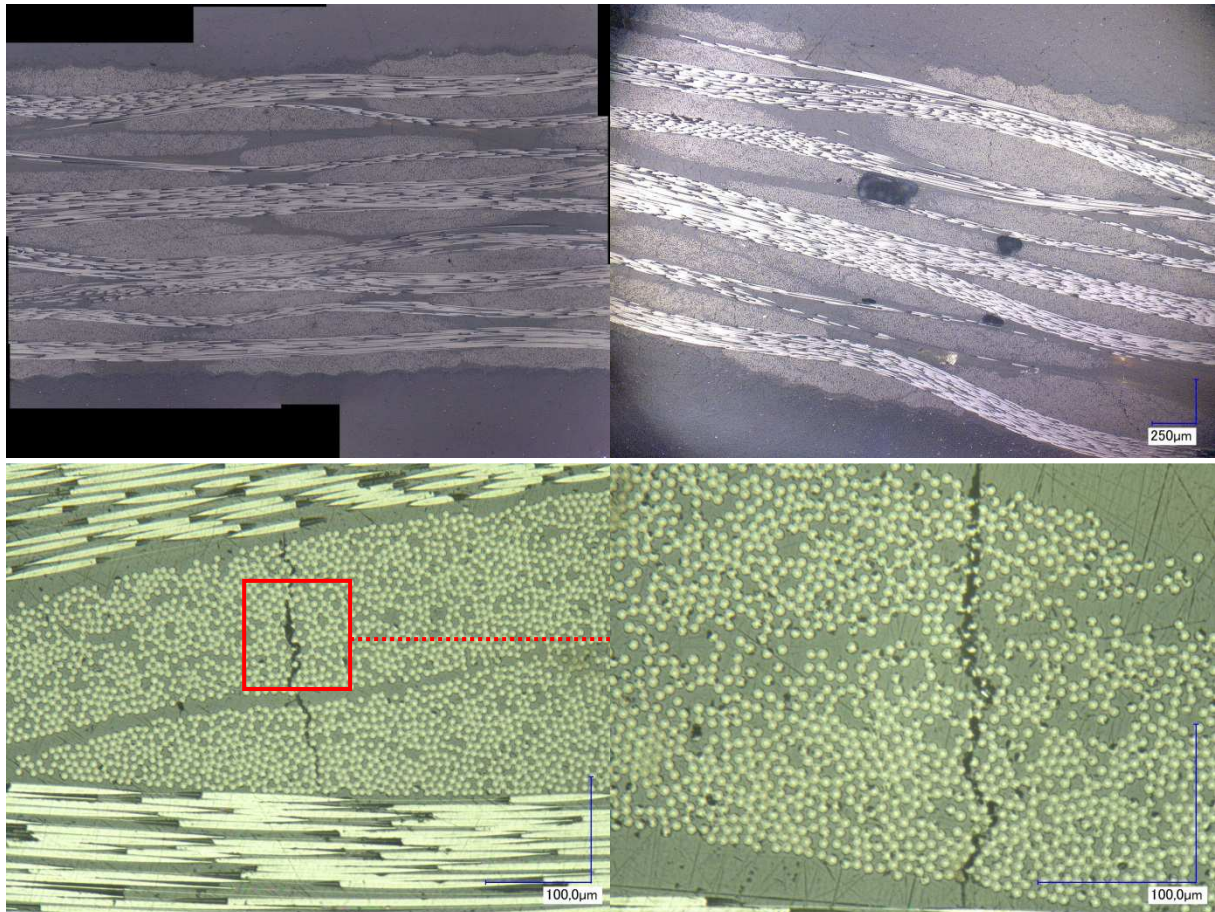


Abbildung 4.73: Lichtmikroskopische Aufnahme des Querschnitts der CFK-Lamine, hergestellt aus Epoxidharz **73**, APB-ODA-BPDA-PEPA **74** und 2,2'-Diallylbisphenol A **35** (1/0,05/0,05 (w/w/w)), katalysiert mit 3 Gew.-% $[\text{Zn}(\text{1CE2E4MeI})_2(\text{OCN})_2]$ in Kombination mit G0939-Gewebe.

Im CFK-Laminat sind Porositäten (oben rechts) sowie interlaminare Mikrorisse (unten links und rechts) zu erkennen. Diese sind auf den Volumenschrumpf der Formulierung während der Härtung in Kombination mit einer hohen Sprödigkeit der Duromere (vgl. Tabelle 7.12 im Anhang) sowie den Herstellungsprozess mittels trockener Bebinderung zurückzuführen. Trotz der nicht zufriedenstellenden Laminatqualität wurden die mechanischen Kennwerte der CFK-Strukturen im Sinne der interlaminaren Scherfestigkeit bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.74 zusammengefasst.

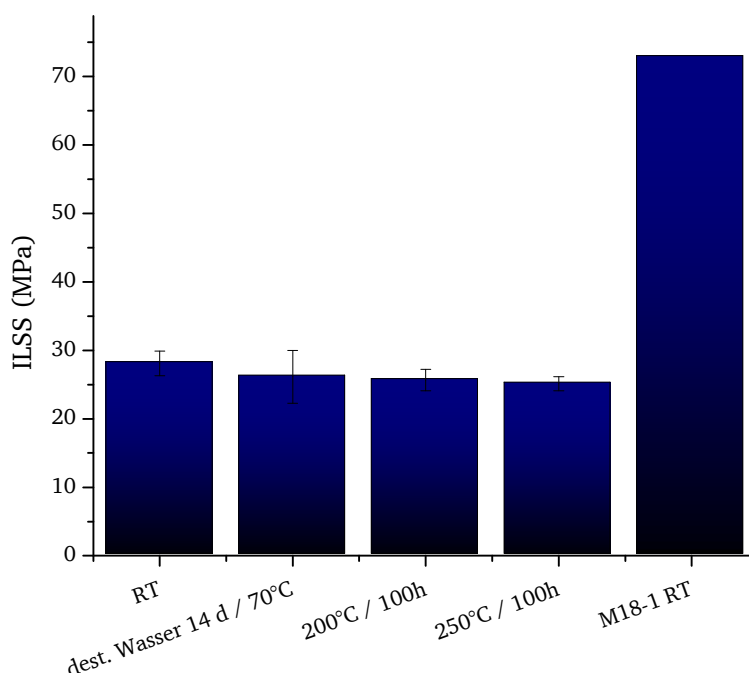


Abbildung 4.74: ILSS-Werte der CFK Materialien, hergestellt mittels Handbebindern aus dem Epoxidharz **73**, APB-ODA-BPDA-PEPA **74**, 2,2`-Diallylbisphenol A **35**, katalysiert mit $[Zn(1CE2E4MeI)_2(OCN)_2]$ und G0939-Gewebe.

Die ILSS Kennwerte der dargestellten CFK-Lamine betragen circa 28 MPa. Verglichen mit Epoxidharzverbundwerkstoffen sowie den weiteren, im Rahmen dieser Arbeit hergestellten CFK-Materialien ist dieser Wert sehr gering. Da der ILSS-Kennwert vor allem matrixdominiert ist, wird dies auf die hohe Sprödigkeit der Duromermatrix zurückgeführt (vgl. Tabelle 7.12, Anhang). Des Weiteren ist festzuhalten, dass der ILSS-Wert nach einer Alterung von 200°C und 250°C über 100 Stunden um circa 11 % abnimmt.

Die Ergebnisse, welche im Rahmen dieses Kapitels erzielt wurden, lassen sich wie folgt zusammenfassen: Ausgehend von dem Epoxidharz **73**, APB-ODA-BPDA-PEPA **74** und 2,2`-Diallylbisphenol A **35** wurden kovalente sequentielle interpenetrierende polymere Netzwerke in Form des Duromers **83** dargestellt. Dabei erfolgt eine kovalente Verknüpfung des Polyimidrückgrats mit dem Epoxidnetzwerk über die in Schema 4.7 (S. 99) postulierte En-Diels-Alder-Reaktion. Dies kann zum einen über eine Funktionalisierung von **73** mit **35** über nukleophile Addition unter Lewisbasen-Katalyse oder über direkte Synthese von **83** durch anionische Homopolymerisation - initiiert mittels thermisch latenter Imidazol-Komplexverbindungen - geschehen. Die dargestellten Duromere zeichnen sich durch Glasübergangstemperaturen von bis zu 290°C aus. Darüber hinaus wurde auch in diesem Fall eine Abnahme der Wasseraufnahme mit steigendem Anteil an Phenylethynyl-terminiertem Imid **74** in der Gesamtformulierung beobachtet, was auf eine Ausbildung von hydrophoben polyaromatischen Strukturen zurückzuführen ist.

5. Zusammenfassung und Ausblick

5.1. Zusammenfassung

Das grundlegende Ziel der vorliegenden Dissertation war die Optimierung der thermischen und mechanischen Leistungsfähigkeit als auch der Prozessierbarkeit von hochtemperaturstabilen Duromersystemen für mechanisch anspruchsvolle Anwendungen unter erhöhten Temperaturen.

In diesem Zusammenhang wurden drei unterschiedliche Ansätze verfolgt:

1. Darstellung von Duromeren ausgehend von Cyanatesterharz-Epoxidharz-Formulierungen mit verbesserten thermisch-hydrolytischen Degradationseigenschaften ohne einen signifikanten Verlust der Glasübergangstemperatur im Vergleich zu reinen Polycyanatesterharzen.
2. Optimierung der Prozessierbarkeit im Sinne der Härtingszeiten und -temperaturen von hochfunktionalisierten Epoxidharzformulierungen durch den Einsatz thermisch latent initiierender Di(imidazol)zinkkomplexe.
3. Darstellung von interpenetrierenden polymeren Netzwerken (IPN) auf der Grundlage von Phenylethynyl-terminierten Imiden (PETI), Cyanatesterharzen sowie Epoxidharzen mit verbesserter Prozessierbarkeit im Vergleich zu reinen PETI-Harzen und gleichzeitig hohen Glasübergangstemperaturen sowie Schlagzähigkeiten.

Im ersten Abschnitt der vorliegenden Dissertation wurde, ausgehend von dem Cyanatesterharz **66** in Kombination mit dem tetrafunktionalen Epoxidharz **64**, ein Cyanatesterharz-Epoxidharz-Duromer dargestellt, welches eine in der Literatur bisher nicht erreichte Glasübergangstemperatur von bis zu 312°C aufweist. In diesem Zusammenhang wurden für die Vernetzung der Harzformulierung sowohl aminische Härter als auch phosphororganisch-modifizierte Novolake als Härter verwendet. Mit dem oligomeren DOPO-Salicylaldehyd-Addukt **70** wurde dabei eine verbesserte Flammbeständigkeit des Duromers im Gegensatz zu reinem Polytriazin auf Grundlage von **66** erzielt. Eine Schlagzähmodifizierung der Harzformulierung mit verschiedenen reaktiven Kern / Schale-Polymeren sowie Thermoplasten wurde im Hinblick auf den Einsatz der Harzformulierung in LCM-Verfahren durchgeführt, wobei sich Polyetherimid (PEI) als besonders geeignet erwiesen hat. Die hergestellten CFK-Materialien besaßen bei 200°C eine gleiche- beziehungsweise bessere mechanische Leistungsfähigkeit im Sinne der interlaminaren Scherfestigkeit sowie der Druckfestigkeit, wie das standardmäßig in der Luft- und Raumfahrt verwendete M18/1-Material bei 135°C.

Das Duromer mit Triazin- und Oxazolidinongruppen im Netzwerk, synthetisiert aus **66** und **64**, weist weiterhin eine signifikant bessere thermisch-hydrolytische Resistenz auf, als reine Polycyanatesterharze, worauf im letzten Abschnitt noch einmal genauer eingegangen wird.

Im zweiten Teil der vorliegenden Dissertation wurde gezeigt, dass duromere Materialien aus den polyfunktionalisierten Epoxidharzen **73** und **64** mit Hilfe von thermisch latent initiiierenden Di(imidazol)zinkkomplexen mit sehr kurzen Prozesszeiten hergestellt werden können. Im Hinblick auf eine möglichst schnelle und quantitative Vernetzung wurden unterschiedliche Di(imidazol)zinkdicyanate und -dithiocyanate synthetisiert und die reaktionskinetischen Eigenschaften in Kombination mit der Epoxidharzformulierung untersucht. Aufgrund der Qualität der Mischbarkeit im Harzsystem, einer konstanten Viskosität bei 105°C, einem optimierten Epoxidharz-Mischungsverhältnis, einer hohen Initiierungstemperatur von 120°C sowie einem nahezu quantitativen Umsatz nach circa 15 Minuten erwies sich der Komplex $[\text{Zn}(\text{1CE2E4MeI})_2(\text{OCN})_2]$ als besonders geeignet für die Vernetzung der Epoxidharzformulierung. Da die dargestellten Duomere nur geringe Bruchzähigkeiten aufwiesen, ist diese ferner mittels Modifizierung mit geeigneten reaktiven Kern / Schale-Polymeren verbessert worden, wobei die modifizierten Duomere T_g 's von bis zu 300°C und K_{IC} -Werte von bis zu 0,55 MPa $\sqrt{\text{m}}$ besaßen.

Den dritten Teil der vorliegenden Dissertation bildete die Darstellung von interpenetrierenden polymeren Netzwerken (IPN) auf der Grundlage von Phenylethynyl-terminierten Imiden (PETI). Die Harzformulierungen besitzen im Vergleich zu reinen PETI-Harzen bessere Verarbeitungseigenschaften bei vergleichbaren thermischen und mechanischen Eigenschaften im resultierenden Duomer. Dabei wurde ein kommerziell verfügbares PETI-System mit verschiedenen Harzsystemen sowie dem Phasenvermittler 2,2'-Diallylbisphenol A **35** kombiniert. In der vorliegenden Arbeit wurden auf diese Weise kovalente sequentielle IPN aus drei verschiedenen Materialkombinationen dargestellt:

- i. Phenylnovolak-basiertes Cyanatesterharz **66**, APB-ODA-BPDA-PEPA **74** und 2,2'-Diallylbisphenol A **35**
- ii. Phenylnovolak-basiertes Cyanatesterharz **66**, Epoxidharz **73**, APB-ODA-BPDA-PEPA **74** und 2,2'-Diallylbisphenol A **35**
- iii. Epoxidharz **73**, APB-ODA-BPDA-PEPA **74** und 2,2'-Diallylbisphenol A **35**

In diesem Zusammenhang wurde der Mechanismus der Vernetzung zwischen den Allylfunktionen von 2,2'-Diallylbisphenol A **35** und den Phenylethynylfunktionen von **74** auf Basis einer En-Diels-Alder-Reaktionsfolge, welche in der Literatur bisher nicht beschrieben ist, mittels DSC, DMTA, TGA, FT-IR und REM-Untersuchungen postuliert.

Der Effekt der sequentiellen kovalenten Verknüpfung von zwei zuvor nicht miteinander chemisch verknüpften Duomernetzwerken wurde anhand von allen drei genannten IPN nachgewiesen. Da die postulierte En-Diels-Alder-Reaktion in einem Temperaturbereich von 250°C – 330°C abläuft, zeichnen sich die Formulierungen im Gegensatz zu reinen PETI-Systemen durch signifikant reduzierte Härtungstemperaturen aus. Zudem besteht eine sehr gute Löslichkeit von **74** in den erwähnten Cyanatester- und Epoxidharzen, was zu einer mit PETI-Harzen vergleichbar sehr geringen Viskosität der Formulierungen bei moderaten Temperaturen führt.

Im Fall iii. wurden, ausgehend vom Epoxidharz **73** und dem PETI-Harz **74**, zwei verschiedene Verfahren zur Darstellung eines kovalenten sequentiellen IPN in Form des Duromers **83** realisiert, wobei zum einen **83** über das Präpolymers **82** und zum anderen direkt mit Hilfe des latent initiiierenden $[\text{Zn}(\text{1CE2E4MeI})_2(\text{OCN})_2]$ dargestellt wurde.

Unter den dargestellten IPN weisen speziell die kovalenten sequentiellen IPN, bestehend aus **66**, **74** und **35** (i.), eine äußerst hohe Temperaturbeständigkeit von bis zu 328°C bei gleichzeitig hoher Schlagzähigkeit von 0,6 MPa√m auf. Darüber hinaus zeigte sich, dass die Wasseraufnahme mit steigendem Imidanteil der Duromere abnimmt, was im letzten Abschnitt dieses Kapitels noch einmal detailliert diskutiert wird. Mit Hilfe dieser Harzformulierung wurden mittels VARTM erfolgreich CFK-Materialien mit einer exzellenten Qualität gefertigt. Die mechanische Charakterisierung zeigte zudem, dass die dargestellten CFK-Materialien für strukturelle Anwendungen bei Langzeitexpositionen von bis zu 250°C sowie kurzzeitiger Exposition von 280°C geeignet sind.

Aus den oben beschriebenen Ergebnissen haben sich zwei Harzformulierungen als besonders geeignet zur Herstellung von CFK-Bauteilen herauskristallisiert: Zum einen das Cyanatesterharz-Epoxidharz-System und zum anderen das System aus Cyanatesterharz **66**, Epoxidharz **74** und 2,2'-Diallylbisphenol A **35**. Im Zuge der an diesen Systemen durchgeführten Charakterisierungen hat sich gezeigt, dass speziell die thermisch-hydrolytische Degradation der duromeren Materialien, verglichen mit dem reinen Polytriazin, signifikant verbessert wird, was anhand von Abbildung 5.1 vergleichend illustriert ist.

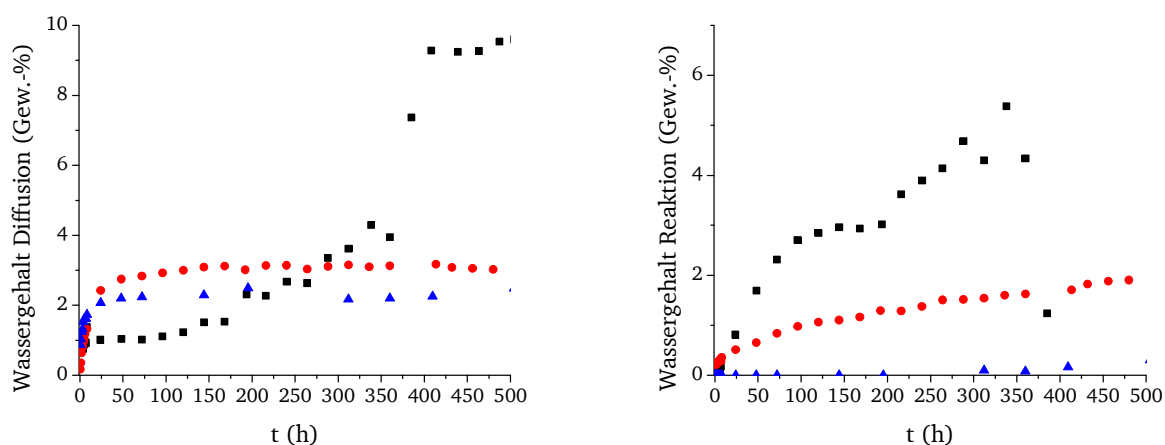


Abbildung 5.1: Wassergehalt nach Immersion in 100°C heißem dest. Wasser der Duromere, bestehend aus gehärtetem **66** (schwarze Quadrate), **66/64/70** (rote Kreise), **66/74/35** (blaue Dreiecke). Links: Reversible Wasseraufnahme durch Diffusion; Rechts: Irreversible Wasseraufnahme durch Degradation des Polymernetzwerks.

Die irreversible Wasseraufnahme durch Hydrolyse (Abbildung 5.1, rechts) des Triazin/Oxazolidinonnetzwerks, ausgehend von der Harzformulierung **66/64/70** (roter Graph), ist weniger stark ausgeprägt als bei reinem Polytriazin (schwarzer Graph), was mit Hilfe der wesentlich langsamer ablaufenden hydrolytischen Spaltung der Ester-Funktionen der Oxazolidinone (Schema 4.4, S. 55) im Vergleich zu der schnell verlaufenden hydrolytischen

Ether-Spaltung der Triazine (Schema 3.12, S. 22) interpretiert wird. Die geringe reversible Wasseraufnahme (Abbildung 5.1, links) der IPN aus **66**, **74** und **35** (blauer Graph) ist durch eine sehr hohe Vernetzungsdichte des Duromers zu erklären. Weiterhin ist die verschwindend geringe irreversible Wasseraufnahme des **66/74/35**-IPN (Abbildung 5.1, rechts, blauer Graph) auf das im Duromer vorhandene und hydrolytisch stabile Imidringgrat sowie auf die äußerst hydrophoben polyaromatischen Strukturen zurückzuführen (vgl. Schema 4.9, S. 113). Die gesamte Wasseraufnahme der IPN, bestehend aus **66/74/35** beruht demnach hauptsächlich auf einem reversiblen Diffusionsprozess und nicht auf der Degradation des Polymernetzwerks.

5.2. Ausblick

Es besteht eine weitere Möglichkeit der Formulierung des Phenylnovolak Cyanatesters **66** in Kombination mit den Naphthalin-basierten Epoxidharzen der molekularen Form **61** und **62** nach Ho et al.¹²³ (vgl. Schema 4.1, S. 36). Durch den theoretisch höheren Anteil an Oxiranfunktionen aufgrund des höheren Molekulargewichts des Epoxidharzes **61** kann eine noch höhere Vernetzungsdichte und somit eine höhere Glasübergangstemperatur resultieren. Im Gegensatz dazu kann mit Hilfe des Epoxidharzes **62**, welches einen geringeren Oxirangehalt besitzt als **61** eine flexiblere Polymerstruktur erzielt werden, welche wiederum eine erhöhte Schlagzähigkeit aufweist.

Da die Epoxidharzformulierung **73/64** in Kombination mit latenten Di(imidazol)zinkkomplexen für LCM-Technologien zu hohe Viskositäten aufweisen, sollten diese mit Hilfe von Prepreg-Technologien zu qualitativ hochwertigen CFK-Materialien verarbeitet werden. Auch die Inkorporation von Kern / Schale-Polymeren ist mit Hilfe dieser Technologie leichter zu realisieren.

Die bisher in der Literatur nicht beschriebene Copolymerisation zwischen Allylfunktion von **35** und Ethinfunktion von **74** ermöglicht die Kombination von niedrig viskosen Harzsystemen mit Arylethynyl-terminierten Imiden. Dabei können beispielsweise alternativ terminierte Imide nach Wright und Schorzman¹⁶⁷ (Abbildung 5.2) verwendet werden und der Einfluss der aromatischen Endgruppen auf die Eigenschaften der resultierenden Duromere untersucht werden.

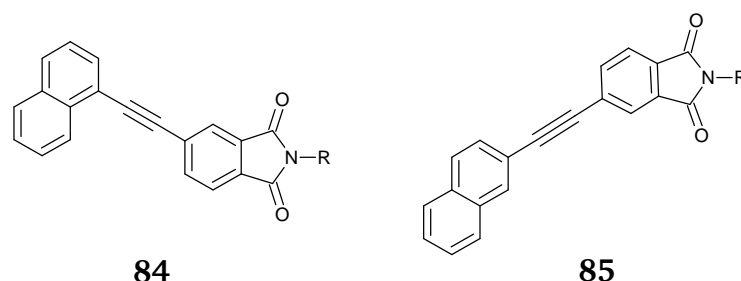
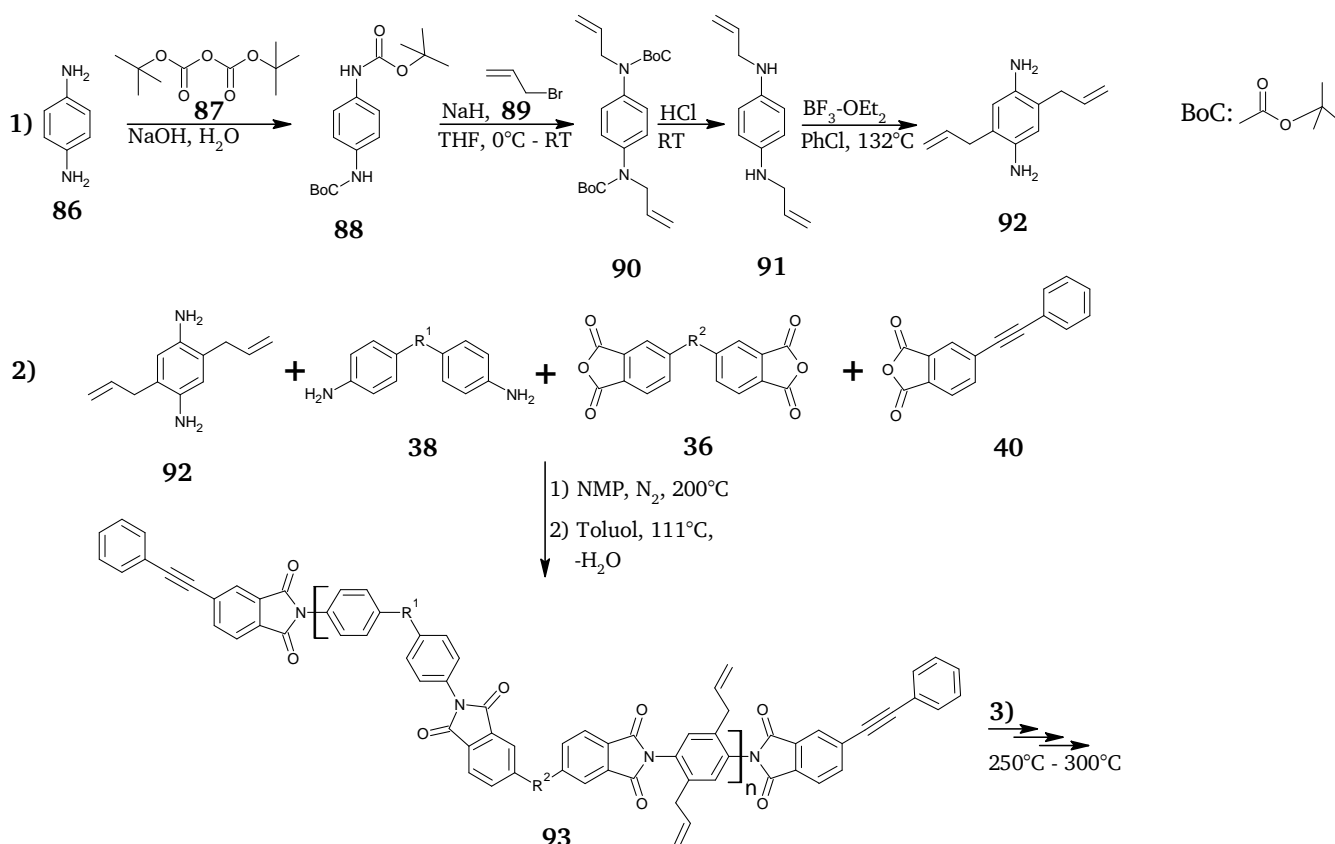


Abbildung 5.2: Molekulare Darstellung der Arylethynyl-terminierten Imide in Anlehnung an die dargestellten Imide von Wright und Schorzman¹⁶⁷.

Aktueller Stand der Forschung an Phenylethynyl-terminierten Imiden ist die Realisierung von alternativen Polyimidketten zur Reduktion der Viskosität und damit verbunden die Optimierung dieser Harze im Hinblick auf den Einsatz in LCM-Verfahren. Trotz der Reduzierung der ursprünglich hohen Viskosität schränken noch immer die äußerst hohen Härtungstemperaturen einen Einsatz dieser Harze in kommerziellen Verfahren ein. Es wurde jedoch im Rahmen dieser Dissertation dargelegt, dass die En-Diels-Alder-Reaktion zwischen Allyl- und Phenylethynylgruppen bei wesentlich geringeren Temperaturen abläuft als die klassische Ethin-Ethin-Addition von PETI-Harzsystemen. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, Allyl-substituierte Diaminverbindungen in das Polyimidrückgrat einzubauen. Eine potentielle Möglichkeit ist in Schema 5.1 vorgestellt.



Schema 5.1: 1) Syntheseweg für 2,5-Diallyl-1,4-diaminobenzol **92**, ausgehend von *p*-Phenylendiamin **86** und 3-Brompropen **89** in Anlehnung an die Literatur^{168, 169}. 2) Darstellung des Phenylethynyl-terminierten Imids **93** durch nukleophile Addition und anschließender Kondensation der Anhydride **36** und **40** sowie der Diamine **92** und **38**.

In Anlehnung an die Literatur^{168, 169} wird 2,5-Diallyl-1,4-diaminobenzol **92** ausgehend von *para*-Phenylendiamin **86** über die Einführung der Schutzgruppe *tert*-Butyloxycarbonyl (BoC), nukleophiler Substitution ($\text{S}_{\text{N}}2$) am Stickstoff mit 3-Brompropen **89** und saurer Entschützung zu *N,N'*-Diallyl-1,4-diaminobenzol **91** umgesetzt. Eine Claisen-Umlagerung mit Hilfe der Lewis-Säure Bortrifluoriddiethyletherat führt zu 2,5-Diallyl-1,4-diaminobenzol **92** (Schritt 1 in Schema 5.1). **92** kann analog zur kommerziellen Herstellung von PETI-Harzen in das Polymerrückgrat von **93** eingebaut werden (Schritt 2 in Schema 5.1). Da in der vorliegenden

Arbeit aufgezeigt wurde, dass die En-Diels-Alder-Reaktion zwischen Allyl und Phenylethynyl im Temperaturbereich von 250°C – 300°C abläuft, sollte die inter- und intramolekulare Vernetzung des Oligomers **93** bei signifikant geringeren Temperaturen stattfinden als die Ethin-Ethin-Addition von kommerziellen PETI-Harzen (Schritt 3 in Schema 5.1).

6. Experimenteller Teil

6.1. Allgemeine Arbeitsbedingungen

Gießform

Zum Anfertigen der Reinharzplatten wurde eine Aluminium-Gießform gemäß Abbildung 6.1 verwendet.

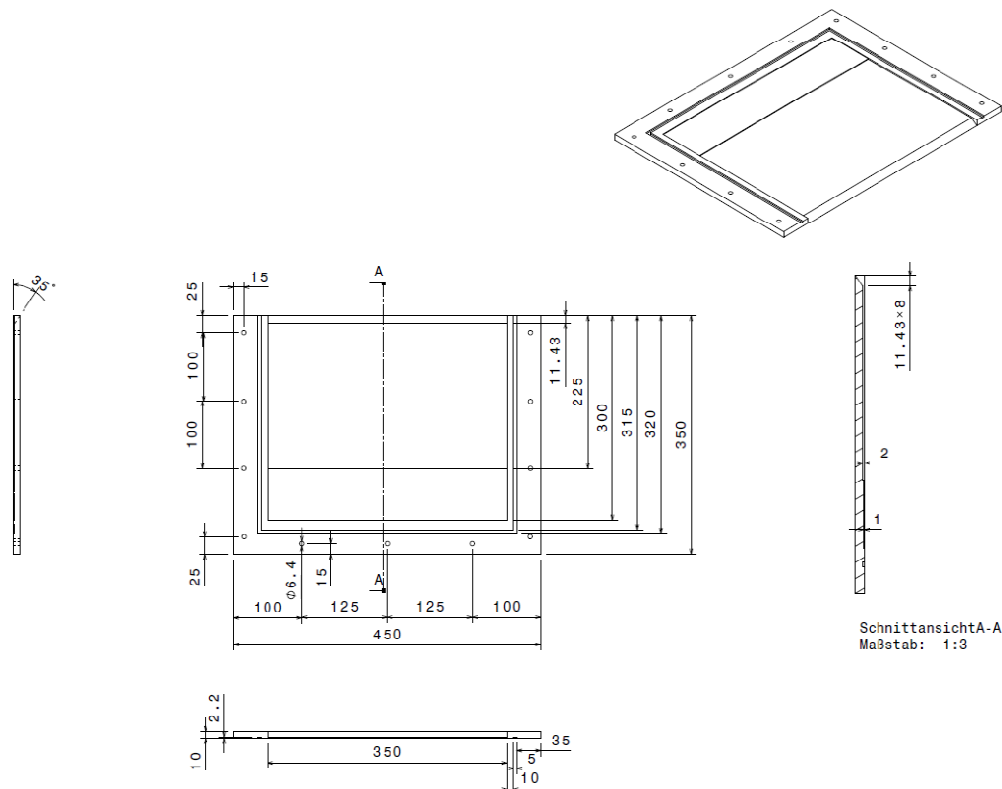


Abbildung 6.1: Maße der Aluminium-Gießform. Maßeinheiten sind in Millimeter angegeben.

Öfen

Zum Aushärten der Reinharzplatten wurde der programmierbare Umluftofen „M115“ der Firma Binder verwendet. Die Herstellung der CFK-Materialien mittels Handlaminieren und VAP wurde in einem Umluftofen „VTU 100/150“ der Firma Vötsch hergestellt.

Presse und Drucktopf

Für die VARTM-Versuche wurde die Presse Wickert „WLP 800S“ verwendet. Zudem wurde ein eigens bei AGI angefertigter Drucktopf zur Injektion der flüssigen Matrix verwendet.

Dispergierer

Heterogene nicht ausgehärtete Harzformulierungen wurden mit Hilfe des Dispergierers „T18 Ultra Turrax“ der Firma IKA sowie des Vakuumdissolvers „Red150“ der Firma Disperlux dispergiert.

Speedmixer

Zum Homogenisieren flüssiger Harzformulierungen wurde der Speedmixer „DAC 800.1 FVZ“ der Firma Hauschild verwendet.

Fourier-Transform Infrarot Spektroskopie (FT-IR)

FT-IR Untersuchungen wurden mit Hilfe des FT-IR-Mikroskops „Nicolet iN10“ der Firma Thermo Scientific aufgezeichnet. Gemessen wurde mit Hilfe eines ATR-Kristalls im Frequenzbereich von 500cm⁻¹ bis 4000cm⁻¹, wobei 64 Scans pro Messung aufgenommen wurden. Das optische Mikroskop hat eine Auflösung von 25µm x 25µm, das FT-IR Spektrum wird mit einer Auflösung von 8 cm⁻¹ aufgenommen. Zur Auswertung der Spektren wurde das Programm „Omnic 8.1.0.10“ der Firma „Thermo Scientific“ verwendet.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Hochleistungsflüssigkeitschromatographien werden mit der Umkehrphasen-HPLC „Agilent 1200 Series LC“ der Firma Agilent Technologies und der C-18-Säule „YMC-Pack ODS-A“ der Firma YMC durchgeführt. Das Laufmittel ist eine Acetonitril-Wasser-Lösung mit einem Gradienten von 55 bis 100 % Acetonitril in 20 min Laufzeit. Die Proben werden während der Messung zunächst 5 min isokratisch bei 55 % Acetonitril und nach 25 min weitere 5 min bei 100 % Acetonitril gehalten. Die zu untersuchenden Proben werden vor der Messung in reinem Acetonitril gelöst und in ein Vial überführt. Von der Probenlösung werden 5 µl injiziert und die Säule mit einer Flussrate von 0,75 ml/min gespült.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

DSC-Untersuchungen wurden mit Hilfe des Geräts „DSC Q2000“ der Firma TA Instruments angefertigt. Die Spektren wurden mit Hilfe der Software „Thermal Advantage Release 5.4.0“ aufgezeichnet und mit der Software „Universal Analysis 2000, Version 4.5A“ der Firma TA Instruments ausgewertet. Die Heizrate betrug 5 K/min unter Stickstoffatmosphäre.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

TGA-Untersuchungen wurden mit Hilfe des Geräts „TGA Q5000“ der Firma TA Instruments angefertigt. Die Spektren wurden mit Hilfe der Software „Thermal Advantage Release 5.4.0“ aufgezeichnet und mit der Software „Universal Analysis 2000, Version 4.5A“ der Firma TA Instruments ausgewertet. Die Heizrate betrug 10 K/min unter Inertgas- (N₂) oder Sauerstoffatmosphäre (Raumluft).

UL-94 Tests

UL-94 Tests wurden gemäß FAR 25.853 durchgeführt. Dabei wurde eine vertikal eingespannte Probe in einer von Airbus angefertigten Brennkammer im Abstand von 20 mm für 60 Sekunden einer Bunsenbrennerflamme ausgesetzt.

Rheologiemessungen / Dynamisch Mechanische Thermo-Analyse (DMTA)

Rheologiemessungen sowie DMTA-Messungen wurden mit Hilfe des Rheometers „Advanced Rheometric Expansion System“(ARES) der Firma Rheometric Scientific angefertigt. Zur Auswertung wurde die Software „Rheometric Scientific, Version V6.5.8“ verwendet. Bei den DMTA-Messungen betrugen die Heizraten in allen Fällen 3 K/min. Die Glasübergangstemperatur T_g entspricht dem Maximum der $\tan(\delta)$ -Funktion. Die Onset-Temperatur T_{onset} entspricht dem Verlust des Speichermoduls G' durch Anwenden der Tangentenmethode. DMTA-Messungen wurden gemäß DIN 66583 durchgeführt.

Wasseraufnahme:

Sofern nicht anders beschrieben, wurde die Wasseraufnahme von Prüfkörpern nach DIN EN 2378 bestimmt. Dabei wurden Prüfkörper bei 70°C für 14 Tage in destilliertem Wasser eingelegt. Die Massezunahme entspricht der Differenz der Masse der trockenen Prüfkörper zur Masse der nassen Prüfkörper.

Lichtmikroskop

Lichtmikroskopische Aufnahmen wurden mit Hilfe des Lichtmikroskops „VH-Z 100 R“ der Firma Keyence angefertigt.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

REM-Aufnahmen wurden an einem Jeol JSM-6320F (Tokyo, Japan) durchgeführt. Die laterale Auflösung beträgt in etwa 1,5 nm. Die Bruchflächen der Proben wurden vor der Messung mit Platin besputtert.

K_{IC}-Messungen

K_{IC}-Messungen wurden mit Hilfe des Geräts „BT-FR2.5TH.D14“ der Firma Zwick/Roell durchgeführt. Dabei wurde mit einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min geprüft. Zum Auswerten der Ergebnisse wurde die Software „testXpert II V3.1“ der Firma Zwick/Roell verwendet. Die Prüfung erfolgte nach DIN ISO 13586.

Scheinbare Interlaminare Scherfestigkeit (ILSS)

Die scheinbare interlaminare Scherfestigkeit (ILSS) wurde mit Hilfe des Geräts „Instron 5566, 100 kN“ der Firma Instron durchgeführt. Dabei wurde mit einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min geprüft. Zum Auswerten der Ergebnisse wurde die Software „Test&Motion“ der Firma Doli verwendet. Die Prüfung erfolgte nach DIN EN 2563.

Celanese Prüfungen

Celanese Prüfungen wurden mit Hilfe des Geräts „Zwick 1494, 500 kN“ der Firma Zwick/Roell durchgeführt. Dabei wurde mit einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min geprüft. Zum Auswerten der Ergebnisse wurde die Software „Test&Motion“ der Firma Doli verwendet. Die Prüfung erfolgte nach DIN EN ISO 14126 A.

6.2. Eingesetzte Chemikalien

Tabelle 6.1: Zusammenfassung der eingesetzten Chemikalien.

Kategorie	Chemische Identität	Produktname	Nummer / Abkürzung	Zulieferer
Harze	Oligo(3-methylen-1,5-phenylcyanat)	<i>Primaset®PT 15</i>	66	Lonza Group
	1,1',5,5'-Bis-(2,7-diglycidyoxy-1-naphthyl)methylen	<i>Epiclon®HP4710</i>	64	DIC
	Poly-((isopropylphenoxy)methylen)oxiran	<i>Epiclon®EXA7250</i>	73	DIC
	APB-ODA-BPDA-PEPA	<i>PETI330</i>	74	UBE Industries
	Oligomeres Citraconsäure-terminiertes Imid	<i>Skybond®9100</i>	75	IST
	PDA-FDA-EBPA-PEPA	<i>Neximid®MHT-R</i>	76	Nexam Chemical
	PDA-FDA-EBPA-PEPA	<i>Neximid®MHT-R-Rv2</i>	76	Nexam Chemical
	3,5-Diethyltoluol-2,4-diamin	<i>Ethacure®100</i> <i>Lonzacure®DETDA 80</i>	67	Albemarle Lonza Group
Härter	6-Methyl-2,4-bis(methylthio)phenylen-1,3-diamin	<i>Ethacure®300</i>	68	Albemarle
	4,4'-Methylbis(N-sec-butylanilin)	<i>Ethacure®420</i>	69	Albemarle
	Mangan(II)-naphthenat	<i>Manganese Naphthenate</i>	Mn(Naphth)	TCI Deutschland
	Nonylphenol	<i>Nonylphenol</i>	-	SigmaAldrich
	Oligomeres DOPO-Salicylaldehyd-Addukt	<i>Epiclon®HFC-X</i>	70	DIC
	Poly(m-phenylmethylphosphonat)	<i>Fyrol®PMP</i>	71	ICL
	Polyetherimid	<i>Ultem®1000 P</i>	PEI	SABIC
Thermoplaste	Polytetrahydrofuran	<i>Poly-THF 2000 / Poly-THF 250</i>	Poly-THF	BASF

	Polyethersulfon	<i>Veradel®3600P</i>	PES	Solvay
	OH-terminiertes Polyethersulfon		OH-PES	Solvay
	PMMA- <i>block</i> -PBuA- <i>block</i> -PMMA Copolymer	<i>Nanostrength®NSM22</i>	NSM22	Arkema
Weitere Additive	Trisilanol-modifiziertes POSS	<i>TrisilanolPhenyl POSS</i>	POSS	Hybrid Plastics
	DGEBA-basiertes Epoxid-modifiziertes Silikonkautschuk-Elastomer	<i>Albidur® EP2240A</i>	ABEP2240A	Evonik
	Cycloaliphatisch basiertes Epoxid-modifiziertes Silikonkautschuk-Elastomer	<i>Albidur® EP5341</i>	ABEP5341	Evonik
	Silikonkautschuk-Elastomer modifiziert mit 4,4`-Ethylidendiphenyldicyanat	<i>Albidur® XP10669</i>	ABXP10669	Evonik
	Epoxid-modifiziertes Elastomer	<i>Polycavit®XP3570</i>	PCXP3570	Struktol
	Epoxid-modifiziertes Elastomer	<i>Polycavit®XP3511</i>	PCXP3511	Struktol
	2,2`-Diallylbisphenol A	<i>Diallylbisphenol A</i>	DABPA 35	GP Chemicals
Weitere Chemikalien	Zinknitrat Hexahydrat		Zn(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O	Sigma Aldrich
	Kaliumcyanat		K(OCN)	Sigma Aldrich
	Kaliumthiocyanat		K(SCN)	VWR International
	1-Butylimidazol		1BuI	TCI Deutschland
	1-Benzyl-2-methylimidazol		NBenz2MeI	TCI Deutschland
	1-Cyanoethyl-2-ethyl-		1CE2E4MeI	TCI

4-methylimidazol		Deutschland
1-Cyanoethyl-2-phenylimidazol	1CE2PhI	TCI
		Deutschland
1,2-Dimethylimidazol	1,2DiMeI	TCI
		Deutschland
2-Ethylimidazol	2EI	TCI
		Deutschland
Triphenylphosphan	PPh ₃	Sigma
		Aldrich
Triethanolamin	TEA	Sigma
		Aldrich

Alle Ausgangsmaterialien wurden ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt.

6.2.1. Bestimmung des Epoxidäquivalentengewichtes (EEW)

Das Epoxidäquivalentengewicht (EEW) von **64** sowie **73** wurde in Anlehnung an die Literatur¹⁷⁰ mittels Titration nach folgender Vorschrift bestimmt:

In einen 50 mL Erlenmeyerkolben werden 0,4 g des entsprechenden Epoxidharzes eingewogen und in 10 mL DCM gelöst. Anschließend werden 10 mL einer Lösung von 25 g Triethylammoniumbromid in 100 mL Essigsäure sowie zwei bis drei Tropfen Kristallviolett zum gelösten Epoxidharz gegeben. Anschließend wird mit einer 0,1 molaren Perchlorsäure bis zum Farbumschlag titriert. Das Epoxidäquivalentengewicht der Epoxidharze **64** und **73** sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Tabelle 6.2: EEW der eingesetzten Epoxidharze **64** und **73**.

Material	EEW / g/eq
64	175
73	167

6.3. Durchführung chemischer Synthesen

6.3.1. Darstellung von Zinkdi(cyanat)

In Anlehnung an die Literaturvorschrift¹⁴ werden in einem 2 L Dreihalskolben 108,7 g (1,34 mol, 2 eq.) Kaliumcyanat bei Raumtemperatur in Methanol suspendiert. Anschließend wird eine Lösung von 199,35 g (0,67 mol, 1 eq.) Zinknitrathexahydrat in 205 mL Methanol bei Raumtemperatur tropfenweise zugegeben, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Nach zwei Stunden Rühren wird die Reaktionsmischung filtriert, der farblose Rückstand mit Methanol gewaschen und die filtrierte Lösung ($c = 0,5751 \text{ mol/L}$) ohne weitere Reinigungsschritte im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt.

6.3.2. Darstellung von Zinkdi(thiocyanat)

In Anlehnung an die Literaturvorschrift¹⁴ werden in einem 2 L Dreihalskolben 130,24 g (1,34 mol, 2 eq.) Kaliumthiocyanat bei Raumtemperatur in 805 mL Methanol gelöst. Anschließend wird eine Lösung von 199,30 g (0,67 mol, 1 eq.) Zinknitrathexahydrat in 210 mL Methanol bei Raumtemperatur tropfenweise zugegeben, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Nach 2 Stunden Rühren wird die Reaktionsmischung filtriert, der farblose Rückstand mit Methanol gewaschen und die filtrierte Lösung ($c = 0,575 \text{ mol/L}$) ohne weitere Reinigungsschritte im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt.

6.3.3. Darstellung von $[\text{Zn}(\text{Imidazol})_2(\text{OCN})_2]$

In Anlehnung an die Literaturvorschrift¹⁴ wird in einem 100 mL Schlenkkolben eine Äquivalenteder methanolischen Zinkdi(cyanat)-Lösung aus 6.3.1 vorgelegt und anschließend 2 Äquivalente des entsprechenden Imidazols zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 50°C für zwei Stunden unter Rühren erwärmt. In manchen Fällen fällt der Zinkisocyanatimidazol-Komplex im Laufe der Reaktion in Form eines Feststoffes aus und kann anschließend mittels Filtration erhalten werden. Fällt der entsprechende Zinkisocyanatimidazol-Komplex nicht aus, wird die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer eingengt und das erhaltene Produkt im Vakuum bei 50°C getrocknet. Die Zusammensetzungen der Reaktionsmischungen sind in Tabelle 6.3 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 6.3: Zusammensetzungen der Reaktionsmischungen zur Darstellung der Zinkisocyanatimidazol Komplexe.

Imidazol	$m_{\text{Imidazol}} / \text{g}$	$n_{\text{Imidazol}} / \text{mol}$	$V_{\text{Zn(OCN)}_2} / \text{mL}$	$n_{\text{Zn(OCN)}_2} / \text{mol}$
1,2DiMeI	5,03	0,0523	45	0,0259
1BuI	7,96	0,0641	55	0,0316
2EI	8,22	0,0855	74	0,0426
1CE2E4MeI	6,28	0,0385	33,5	0,0193
1CE2PhI	7,54	0,0382	33	0,0190
1-Benz2MeI	20,26	0,11763	103	0,0592

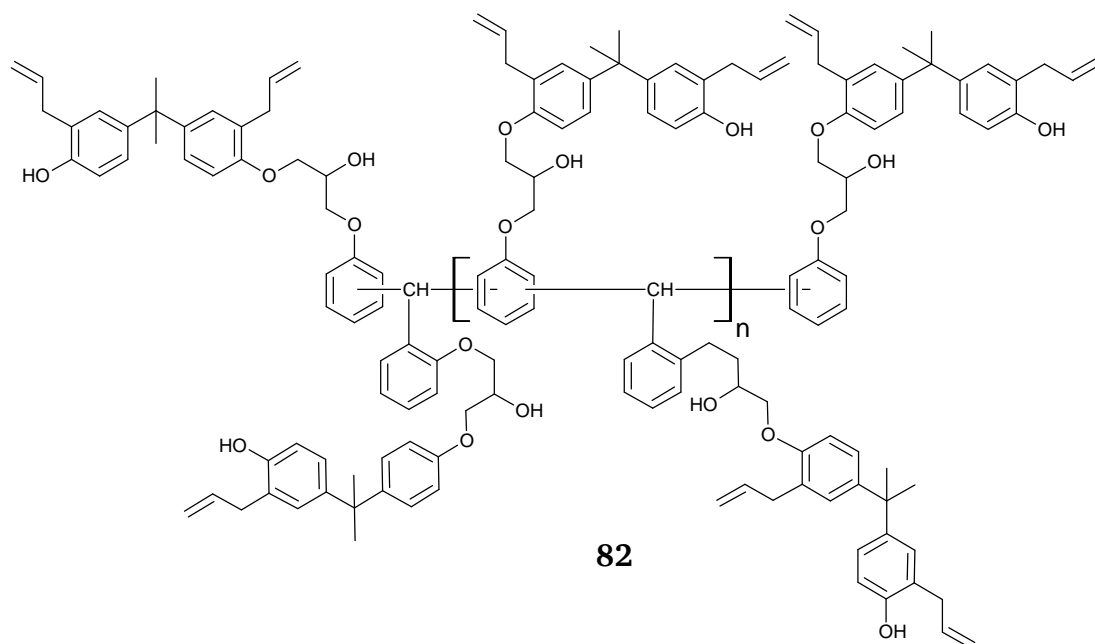
6.3.4. Darstellung von $[\text{Zn}(\text{Imidazol})_2(\text{SCN})_2]$

In Anlehnung an die Literaturvorschrift¹⁴ wird in einem 100 mL Schlenkkolben eine Äquivalente der methanolischen Zinkdi(thiocyanat)-Lösung aus 6.3.2 vorgelegt und anschließend 2 Äquivalente des entsprechenden Imidazols zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf 50°C für zwei Stunden unter Rühren erwärmt. In manchen Fällen fällt der Zinkisocyanatimidazol-Komplex im Laufe der Reaktion in Form eines Feststoffes aus und kann anschließend mittels Filtration erhalten werden. Fällt der entsprechende Zinkisocyanatimidazol-Komplex nicht aus, wird die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer eingengt und das erhaltene Produkt im Vakuum bei 50°C getrocknet. Die Zusammensetzungen der Reaktionsmischungen sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Tabelle 6.4: Zusammensetzungen der Reaktionsmischungen zur Darstellung der Zinkthiocyanatimidazol Komplexe.

Imidazol	$m_{\text{Imidazol}} / \text{g}$	$n_{\text{Imidazol}} / \text{mol}$	$V_{\text{Zn(OCN)}_2} / \text{mL}$	$n_{\text{Zn(OCN)}_2} / \text{mol}$
1CE2PhI	7,94	0,040	35	0,020
1,2DiMeI	6,59	0,0686	59	0,034
2EI	8,01	0,0833	72	0,0414
1-Benz2MeI	16,11	0,0935	81	0,0466
1BuI	7,86	0,0633	55	0,0316
1CE2E4MeI	9,20	0,0564	49	0,0282

6.3.5. Darstellung von Präpolymer 82, ausgehend von Epoxidharz 73 und 2,2`-Diallylbisphenol A 35



In Anlehnung an die Literaturvorschrift¹⁶⁴ wird das Epoxidharz 73 und 2,2`-Diallylbisphenol A 35 in einen 250 ml Dreihalskolben abgewogen und auf 120 °C erwärmt. Das in der Reaktionsmischung enthaltene Wasser wird im Vakuum bei 120°C für

eine Stunde unter Rühren entfernt und der Kolben anschließend mit Stickstoff gespült. Die Reaktionsmischung wird unter Stickstoff auf die entsprechende Reaktionstemperatur erwärmt und anschließend PPh_3 , beziehungsweise TEA zugegeben (vgl. Tabelle 6.5). Das Präpolymer **82** wird in Form eines orangenen hochviskosen Öls erhalten und ohne weitere Reinigungsschritte in den folgenden Versuchen verwendet. Die eingesetzten Stoffmengen, Reaktionstemperaturen und -zeiten sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst.

Tabelle 6.5: Eingesetzte Stoffmengen sowie Reaktionsbedingungen der Synthese des Präpolymers **82**.

Katalysator	m_{35} / g	m_{73} / g	ξ [OH:Epoxid]	$\omega_{\text{Kat.}}$ / Gew.-%	T_R / °C	t_R / h
PPh_3	15,6	16,8	1:1	0,2	160	abgebrochen
PPh_3	23,4	8,4	3:1	0,1	120	4
PPh_3	3,8	16,2	1:4	0,1	120	8
TEA	23,4	8,4	3:1	0,1	120	4

FT-IR (ATR, $500\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$, Auflösung: 8 cm^{-1}): $\nu = 3356.9$ (O-H-VS), 2963.4 (C-H-VS), 2928.1 (C-H-VS), 1636.8 (C=C-VS), 1606.5 (C=C-VS), 1111.5 (C-O-VS), 993.6 (C=C-DS), 906.8 (C=C-DS) cm^{-1} .

6.4. Darstellung der gehärteten Reinharze und Harzformulierungen

6.4.1. Polytriazin aus Phenylnovolak Cyanatesterharz 66

In einen 500 mL PP-Becher werden 79,63 g des Phenylnovolak Cyanatesterharzes **66** eingewogen und bei 80°C im Vakuum entgast. Anschließend wird eine Mischung, bestehend aus 0,0075 g (95 ppm (w/w), bezogen auf die Masse an **66**) Mangannaphthenat und 0,8 g (1 Gew.-%) Nonylphenol im Speedmixer bei einer Umdrehung von 1700 min⁻¹ und einem Druck von 1000 mbar für 1 Minute zugemischt. Die Reaktionsmischung wird noch einmal im Vakuum bei 80°C entgast und anschließend in eine auf 130°C erwärmte Gießform gefüllt. Diese wurde zuvor mit dem Trennmittel „Release All 50“ behandelt. Zum Aushärten der Formulierungen wird folgender Härtezyklus verwendet:

1. Aufheizen von 130°C auf 175°C mit einer Heizrate von 2 K/min
2. Aushärten bei 175°C für 3 h
3. Freistehendes Nachhärten bei 230°C für 2 h

Der gehärtete Phenylnovolak Cyanatesterharz **66** wird in Form eines orangenen Feststoffs erhalten.

FT-IR (ATR, 500 cm⁻¹ – 4000 cm⁻¹, Auflösung: 8 cm⁻¹): $\nu = 2925 \text{ cm}^{-1}$ (CH₃/CH₂-VS), 1562 cm^{-1} (N-C=N-VS), 1500 cm^{-1} (arom. Ringschwingung), 1363 cm^{-1} (N-C-N-VS).

6.4.2. Harzformulierungen und deren Duromere, bestehend aus Phenylnovolak-Cyanatester **66** und tetrafunktionalem Epoxidharz **64** mit Hilfe von aminischen Härtern

Variante 1 (Lösungsverfahren):

In einen 500 mL Rundkolben wird **66** und **64** eingewogen und in dem entsprechenden Volumen THF gelöst. Die Konzentration der Harzlösung beträgt $c = 0,3 \text{ g/mL}$. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt und 1 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmasse der Harze **66** und **64**) des entsprechenden aminischen Härters (Tabelle 6.6) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend bei 70°C für 2 h im Vakuum entgast und in eine auf 90°C vorgeheizte Aluminiumform gegossen. Diese wurde zuvor mit dem Trennmittel „Release All 50“ behandelt.

Zum Aushärten der Harzformulierungen im Umluftofen wird folgender Härtezyklus verwendet:

1. Aufheizen von 90°C auf 150°C mit einer Heizrate von 2 °C/min.
2. Aushärten bei 150°C für 4 h.
3. Nachhärten bei 200°C für 4 h.

Variante 2 (Masseverfahren):

In einem 500 mL PP-Becherglas wird **66** eingewogen und für 30 min bei 80°C entgast. Anschließend wird **64** zugegeben und die Mischung mit Hilfe des Ultra Turrax oder des Vakuumdissolvers dispergiert und homogenisiert. Bei einer Temperatur von 80°C wird die heterogene Mischung im Vakuum für 2 Stunden entgast, anschließend abgekühlt und der entsprechende Aminhärter (Tabelle 6.6) im Speedmixer zugemischt. Die Harzformulierung wird für 20 min im Vakuum bei 70°C entgast und anschließend in die auf 90°C vorgewärmte Aluminiumform gegossen, die zuvor mit dem Trennmittel „Release All 50“ behandelt wurde.

Zum Aushärten der Harzformulierungen im Umluftofen wird folgender Härtezyklus verwendet:

1. Aufheizen von 90°C auf 150°C mit einer Heizrate von 2 K/min.
2. Aushärten bei 150°C für 4 h.
3. Nachhärten bei 200°C für 4 h.

FT-IR (ATR, 500 cm⁻¹ – 4000 cm⁻¹, Auflösung: 8 cm⁻¹): ν = 3367 cm⁻¹ (NH-VS), 2925 cm⁻¹ (CH₃/CH₂-VS), 1700 cm⁻¹ (C=O-VS, Oxazolidinon), 1690 cm⁻¹ (C=O-VS, Isocyanurat), 1562 cm⁻¹ (N-C=N-VS, Triazin), 1500 cm⁻¹ (arom. Ringschwingung), 1450 cm⁻¹ (C=O-DS, Isocyanurat) 1363 cm⁻¹ (N-C-N-VS, Triazin).

Tabelle 6.6: Zusammensetzung der Harzformulierungen, bestehend aus Phenylnovolak Cyanatesterharz **66** und tetrafunktionalem Epoxidharz **64** mit Hilfe von aminischen Härtern.

m₆₆ / g	ω₆₆ / Gew.-%	m₆₄ / g	ω₆₄ / Gew.-%	m_{Härter} / g	ω_{Härter} / Gew.-%	Härter	Verfahren
25,15	73	7,58	22	1,64	5	67	Lösung
49,68	73	15,00	22	3,20	5	68	Lösung
40,33	66	20,21	33	0,61	1	69	Lösung
40,33	66	20,21	33	0,61	1	68	Lösung
7,49	76	2,28	23	0,1	1	67	Lösung
7,28	48	7,28	48	0,15	1	67	Lösung
9,4	89	0,99	9	0,12	1	67	Lösung
25,89	66	12,94	33	0,435	1	67	Lösung
40,26	66	20,20	33	0,6	1	67	Masse

6.4.3. Harzformulierungen und deren Duromere, bestehend aus Phenylnovolak Cyanatesterharz 66 und tetrafunktionalem Epoxidharz 64 mit Hilfe der phosphororganischen und phenolischen Oligomere 70 und 7

In einem 500 mL PP-Becher wird 66 eingewogen und für 30 min bei 80°C entgast. Anschließend wird 64 (50 Gew.-% bezogen auf Gesamtmasse an 66) und der entsprechende Härter (Tabelle 6.7) zugegeben. Die Formulierung wird mit Hilfe des Ultra Turrax oder des Vakuumdissolvers dispergiert und homogenisiert. Die Zusammensetzungen der Harzformulierungen sind in Tabelle 6.7 zusammengefasst. Die Formulierung wird für 1,5 h im Vakuum bei 80°C entgast und anschließend in die auf 120°C vorgewärmte Aluminiumform gegossen, die zuvor mit dem Trennmittel „Release All 50“ behandelt wurde.

Zum Aushärten der Harzformulierungen im Umluftofen wird folgender Härtezyklus verwendet:

1. Aufheizen von 120°C auf 165°C mit einer Heizrate von 2 K/min.
2. Aushärten bei 165°C für 4 h.
3. Nachhärten bei 230°C für 4 h.

FT-IR (ATR, 500 cm^{-1} – 4000 cm^{-1} , Auflösung: 8 cm^{-1}): $\nu = 2925 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{CH}_3/\text{CH}_2\text{-VS}$), 1700 cm^{-1} (C=O-VS , Oxazolidinon), 1690 cm^{-1} (C=O-VS , Isocyanurat), 1562 cm^{-1} (N-C=N-VS , Triazin), 1500 cm^{-1} (arom. Ringschwingung), 1450 cm^{-1} (C=O-DS , Isocyanurat), 1363 cm^{-1} (N-C-N-VS , Triazin), 1225 cm^{-1} (P=O-VS), 1075 cm^{-1} (P-O-Alkyl).

Tabelle 6.7: Eingesetzte Gewichtsanteile von phosphororganischen und phenolischen Härtern bezogen auf die Gesamtmasse der Harze in der Formulierung, bestehend aus 66 (70 Gew. %) und 64 (21 Gew.-%).

Härter	$\omega_{\text{Härter}} / \text{Gew.-%}$
70	2
70	5
70	9
71	3
71	5
71	6,5
71	9

6.4.4. Schlagzähmodifizierung von Matrixharzen, bestehend aus Phenylnovolak Cyanatesterharz **66** und tetrafunktionalem Epoxidharz **64** sowie dem oligomeren DOPO-Salicylaldehyd Addukt **70**

In einem 500 mL PP-Becher wird **66** eingewogen und für 30 min bei 80°C entgast. Anschließend wird **64** (50 Gew.-% bezogen auf Gesamtmasse an **66**) sowie 9 Gew.-% **70** (bezogen auf die Gesamtmasse an **66** und **64**) zugegeben. Die Mischung wird mit Hilfe des Ultra Turrax oder des Vakuumdissolvers dispergiert und homogenisiert. Die Formulierung wird für 1,5 h im Vakuum bei 80°C entgast, anschließend der entsprechende Modifier im Speedmixer bei einer Umdrehung von 1700 min⁻¹, einem Druck von 10 mbar für eine Minute zugemischt und die Formulierung im Vakuum bei 80°C für 30 min entgast. Anschließend wird die Harzformulierung in die auf 120°C vorgewärmte Aluminiumform gegossen, die zuvor mit dem Trennmittel „Release All 50“ behandelt wurde.

Zum Aushärten der Harzformulierungen im Umluftofen wird folgender Härtezyklus verwendet:

1. Aufheizen von 120°C auf 165°C mit einer Heizrate von 2 K/min.
2. Aushärten bei 165°C für 4 h.
3. Nachhärten bei 230°C für 4 h.

Tabelle 6.8: Eingesetzte Gewichtsanteile von Modifiern bezogen auf die Gesamtmasse der Harze in der Formulierung, bestehend aus **66** (70 Gew.-%), **64** (21 Gew.-%) und **70** (9 Gew.-%).

Modifier	$\omega_{\text{Modifier}} / \text{Gew.-%}$
OH-PES	3
OH-PES	7
PEI	3
PEI	7
PEI	9
PES	7
PES	9
Poly-THF 250	7
Poly-THF 2000	7
NSM22	7
POSS	5
ABEP2240	5
ABEP2240	9
ABEP5341	9
ABEP2240	16
ABXP1066	9
PCXP3570	9
PCXP3511	9

6.4.5. Imidazol-gehärtete Epoxidharzformulierungen aus tetrafunktionalem Epoxidharz 64 und dem Epoxidharz 73

In einem 500 mL PP-Becher werden **73** und **64** (2 / 1 (w/w)) eingewogen, auf 100°C erwärmt und mit Hilfe des Ultra Turrax oder des Vakuumdissolvers homogenisiert. Anschließend wird zu der heißen Epoxidharzformulierung der entsprechende Modifier (Tabelle 6.9) mit Hilfe des Speedmixers bei einer Umdrehung von 1700 min⁻¹ und einem Druck 10 mbar für 1 Minute hinzugemischt. Die Formulierung wird anschließend bei 100°C im Vakuumofen für 30 Minuten entgast. Anschließend wird die Formulierung auf 90°C abgekühlt und [Zn(1CE2E4MeI)₂(OCN)₂] zugegeben und im Speedmixer bei 1700 min⁻¹ und 10 mbar für 2 Minuten homogenisiert. Die Harzformulierung wird in die auf 105°C vorgewärmte Aluminiumform, welche zuvor mit dem Trennmittel „ReleaseAll 50“ behandelt wurde, im Umluftofen gegossen und folgender Heizzyklus verwendet:

1. Aufheizen von 105°C auf 120°C mit einer Heizrate von 2 K/min.
2. Aushärten bei 120°C für 1 h.
3. Nachhärten bei 200°C für 1 h.

Tabelle 6.9: Eingesetzte Gewichtsanteile von Modifiern bezogen auf die Gesamtmasse der Imidazol gehärteten Epoxidharze **64** und **73**.

Modifier	ω_{Modifier} / Gew.-%
-	10
EP2240A	10
EP5340A	10
POSS	10
70	10

6.4.6. Nicht-kovalente IPN, bestehend aus Phenylnovolak Cyanatesterharz 66 sowie vernetzbaren oligomeren Imiden

In einem 500 mL PP-Becher wird **66** eingewogen und für 30 min bei 80°C entgast. Anschließend wird das entsprechende vernetzbare oligomere Imid im entsprechenden Verhältnis zugegeben (vgl. Tabelle 6.10). Die Mischung wird mit Hilfe des Speedmixers bei 1700 min⁻¹ und einem Druck von 10 mbar für 2 min homogenisiert. Die Formulierung wird anschließend für 2 h im Vakuum bei 100°C entgast. Die Zusammensetzungen der Harzformulierungen sind in Tabelle 6.10 zusammengefasst. Anschließend wird die Formulierung in die auf 150°C vorgewärmte Aluminiumform gegossen, die zuvor mit dem Trennmittel „Release All 50“ behandelt wurde.

Zum Aushärten der Harzformulierungen im Umluftofen wird folgender Härtezyklus verwendet:

1. Aufheizen von 150°C auf 180°C mit einer Heizrate von 2 K/min.
2. Aushärten bei 180°C für 3 h.
3. Freistehendes Nachhärten bei 250°C für 1,5 h sowie bei 300°C für 2,5 h.

Tabelle 6.10: Zusammensetzung der Harzformulierungen, bestehend aus Phenylnovolak Cyanatesterharz **66** und APB-ODA-BPDA-PEPA **74**.

Oligomeres Imid	m _{Imid} / g	ω _{Imid} / Gew.-%	m ₆₆ / g	ω ₆₆ / Gew.-%
74	30,16	22,5	103,49	77,5
74	20,25	16,7	101,22	83,3
74	9,35	9,1	93,38	90,9
74	4,85	4,8	96,86	95,2
75	3,27	23,1	10,9	76,9
75	5,91	33,4	11,8	66,6
76	29,62	29,1	71,99	70,9

FT-IR (ATR, 500 cm⁻¹ – 4000 cm⁻¹, Auflösung: 8 cm⁻¹): ν = 2923 cm⁻¹ + 2852 cm⁻¹ (CH₃/CH₂-VS), 1773 cm⁻¹ + 1723 cm⁻¹ (C=O-VS, Imid), 1567 cm⁻¹ (N-C=N-VS, Triazin), 1503 cm⁻¹ (arom. Ringschwingung), 1373 cm⁻¹ (N-C-N-VS, Triazin).

6.4.7. Kovalente sequentielle IPN, bestehend aus Phenylnovolak Cyanatesterharz **66**, APB-ODA-BPDA-PEPA **74** und 2,2'-Diallylbisphenol A **35**

In einem 500 mL PP-Becher wird **66** eingewogen und für 30 min bei 80°C entgast. Anschließend wird **74** sowie 2,2'-Diallylbisphenol A **35** im entsprechenden Verhältnis zugegeben (Tabelle 6.11). Die Mischung wird mit Hilfe des Speedmixers bei 1700 min⁻¹ und einem Druck von 10 mbar für 2 min homogenisiert. Die Formulierung wird anschließend für 2 h im Vakuum bei 100°C entgast. Die Zusammensetzungen der Harzformulierungen sind in Tabelle 6.11 zusammengefasst. Anschließend wird die Formulierung in die auf 150°C vorgewärmte Aluminiumform gegossen, die zuvor mit dem Trennmittel „Release All 50“ behandelt wurde.

Zum Aushärten der Harzformulierungen im Umluftofen wird folgender Härtezyklus verwendet:

1. Aufheizen von 150°C auf 180°C mit einer Heizrate von 2 K/min.
2. Aushärten bei 180°C für 3 h.
3. Freistehendes Nachhärten bei 250°C für 1,5 h sowie bei 300°C für 2,5 h.

Tabelle 6.11: Zusammensetzung der Harzformulierungen, bestehend aus Phenylnovolak Cyanatesterharz **66**, APB-ODA-BPDA-PEPA **74** und 2,2'-Diallylbisphenol A **35**.

m₇₄ / g	ω₇₄ / Gew.-%	m₆₆ / g	ω₆₆ / Gew.-%	m₃₅ / g	ω₃₅ / Gew.-%
50,01	22	165,00	72,4	12,91	5,6
19,25	17,5	85,94	78,1	4,82	4,4
17,52	15,8	88,51	80,0	4,59	4,2
8,75	7,9	99,61	90,0	2,28	2,1
4,2	3,8	104,76	95,2	1,05	0,95

FT-IR (ATR, 500 cm⁻¹ – 4000 cm⁻¹, Auflösung: 8 cm⁻¹): ν = 2929 cm⁻¹ + 2852 cm⁻¹ (CH₃/CH₂-VS), 1776 cm⁻¹ + 1717 cm⁻¹ (C=O-VS, Imid), 1586 cm⁻¹ (N-C=N-VS, Triazin), 1503 cm⁻¹ (arom. Ringschwingung), 1350 cm⁻¹ (N-C-N-VS, Triazin).

6.4.8. Kovalente sequentielle IPN, bestehend aus Phenylnovolak Cyanatesterharz **66**, Epoxidharz **73**, APB-ODA-BPDA-PEPA **74** und 2,2'-Diallylbisphenol A **35**

In einem 500 mL PP-Becher wird **66** eingewogen und für 30 min bei 80°C entgast. Anschließend wird **73** bei 90°C geschmolzen, zum Cyanatesterharz **66** eingewogen und die Mischung im Speedmixer bei einer Umdrehung von 1700 min⁻¹ für 2 min homogenisiert. Anschließend wird APB-ODA-BPDA-PEPA **74** sowie 2,2'-Diallylbisphenol A **35** im entsprechenden Verhältnis zugegeben (Tabelle 6.12). Die Mischung wird mit Hilfe des Speedmixers bei 1700 min⁻¹ und einem Druck von 10 mbar für 2 min homogenisiert. Die Formulierung wird anschließend für 2 h im Vakuum bei 90°C entgast. Die Zusammensetzungen der Harzformulierungen sind in Tabelle 6.12 zusammengefasst. Anschließend wird die Formulierung in die auf 150°C vorgewärmte Aluminiumform gegossen, die zuvor mit dem Trennmittel „Release All 50“ behandelt wurde.

Zum Aushärten der Harzformulierungen im Umluftofen wird folgender Härtezyklus verwendet:

1. Aufheizen von 150°C auf 180°C mit einer Heizrate von 2 K/min.
2. Aushärten bei 180°C für 3 h.
3. Freistehendes Nachhärten bei 250°C für 1,5 h sowie bei 300°C für 2,5 h.

Tabelle 6.12: Zusammensetzung der Harzformulierungen, bestehend aus Phenylnovolak Cyanatesterharz **66**, APB-ODA-BPDA-PEPA **74**, Epoxidharz **73** und 2,2'-Diallylbisphenol A **35**.

m₇₄ / g	ω₇₄ / Gew.-%	m₆₆ / g	ω₆₆ / Gew.-%	m₃₅ / g	ω₃₅ / Gew.-%	m₇₃ / g	ω₇₃ / Gew.-%
33,28	20,0	84,45	50,7	8,34	5,0	40,37	24,3
23,10	15,2	81,96	54,0	5,71	3,8	40,87	27,0
19,98	13,3	83,24	55,5	5,00	3,3	41,64	2,8
17,815	11,4	88,97	57,1	4,49	2,9	44,57	28,6

FT-IR (ATR, 500 cm⁻¹ – 4000 cm⁻¹, Auflösung: 8 cm⁻¹): ν = 2939 cm⁻¹ + 2852 cm⁻¹ (CH₃/CH₂-VS), 1774 cm⁻¹ + 1724 cm⁻¹ (C=O-VS, Imid), 1705 cm⁻¹ (C=O-VS, Oxazolidinon), 1586 cm⁻¹ (N-C=N-VS, Triazin), 1501 cm⁻¹ (arom. Ringschwingung), 1450 cm⁻¹ (C=O-DS, Isocyanurat), 1350 cm⁻¹ (N-C-N-VS, Triazin).

6.4.9. Kovalente sequentielle IPN, bestehend aus Epoxidharz **73**, APB-ODA-BPDA-PEPA **74** und 2,2'-Diallylbisphenol A **35**

In einen 250 mL Rundkolben werden **73**, **74** und 2,2'-Diallylbisphenol A **35** eingewogen und bis zur vollständigen Lösung von **74** (~30 min) auf 135°C unter Rühren erwärmt. Anschließend wird das Gemisch auf 120°C abgekühlt und für eine Stunde im Vakuum entgast. Die Formulierung wird in einen PP-Becher überführt und auf 90°C abgekühlt. Anschließend wird der entsprechende Di(imidazol)zinkkomplex unter Rühren zugegeben, die Formulierung in eine 90°C heiße Gießform, welche zuvor mit dem Trennmittel "ReleaseAll 50" behandelt wurde, gegeben und im Umluftofen bei folgendem Härtezyklus vernetzt:

1. Aufheizen von 90°C auf 120°C mit einer Heizrate von 2 K/min.
2. 120°C für 1 h isotherm.
3. Aufheizen von 120°C auf 150°C mit einer Heizrate von 2 K/min.
4. 150°C für 1,5 h isotherm.
5. Aufheizen von 150°C auf 200°C mit einer Heizrate von 2 K/min.
6. 200°C für 30 min isotherm.
7. Freistehendes Nachhärten bei 250°C für 1 h.

Tabelle 6.13: Zusammensetzung der Harzformulierungen, bestehend aus Epoxidharz **73**, APB-ODA-BPDA-PEPA **74** und 2,2'-Diallylbisphenol A **35** in Kombination mit den Härtern [Zn(OCN)₂(1CE2E4MeI)₂] und [Zn(OCN)₂(1Benz2MeI)₂].

m ₇₄ / g	ω ₇₄ / Gew.-%	m ₇₃ / g	ω ₇₃ / Gew.-%	m ₃₅ / g	ω ₃₅ / Gew.-%	Di(imidazol)zinkkomplex	m _{Härt.} / g	ω _{Härt.} / Gew.-%
1	5	18,02	86	1,2	5	[Zn(1CE2E4MeI) ₂ (OCN) ₂]	0,80	4
1,5	5	27,02	85	1,45	5	[Zn(1CE2E4MeI) ₂ (OCN) ₂]	1,5	5
1	5	18,02	87	0,95	5	[Zn(1CE2E4MeI) ₂ (OCN) ₂]	0,6	3
20,1	97	-	-	-	-	[Zn(1CE2E4MeI) ₂ (OCN) ₂]	0,6	3
1	5	17,98	87	1,02	5	[Zn(1Benz2MeI) ₂ (OCN) ₂]	0,6	3
3	10	25,51	85	1,5	5	[Zn(1Benz2MeI) ₂ (OCN) ₂]	0,9	3

6.4.10. Kovalente sequentielle IPN, bestehend aus Präpolymer 82 und APB-ODA-BPDA-PEPA 74

Das Präpolymer **82** wird in einen PP-Becher überführt und anschließend 10 Gew.-% (bezogen auf die Masse an Präpolymer **82**) APB-ODA-BPDA-PEPA **74** zugegeben und im Speedmixer bei einer Umdrehung von 1700 min^{-1} und einem Druck von 10 mbar für 2 min homogenisiert. Die Formulierung wird auf 120°C erwärmt und in eine 150°C heiße Aluminium-Gießform gegossen, welche zuvor mit dem Trennmittel „ReleaseAll 50“ behandelt wurde. Anschließend wird die Harzformulierung im Umluftofen mit folgendem Heizzyklus vernetzt:

1. Aufheizen von 150°C auf 200°C mit einer Heizrate von 2 K/min.
2. 200°C für 1 h isotherm.
3. Aufheizen von 200°C auf 250°C mit einer Heizrate von 2 K/min.
4. 250°C für 2 h isotherm.
5. Aufheizen von 250°C auf 275°C mit einer Heizrate von 2 K/min.
6. 275°C für 2 h isotherm.

FT-IR (ATR, $500 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$, Auflösung: 8 cm^{-1}): $\nu = 2940 \text{ cm}^{-1} + 2849 \text{ cm}^{-1}$ (CH_3/CH_2 -VS), $1773 \text{ cm}^{-1} + 1720 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$ -VS, Imid), 1508 cm^{-1} (arom. Ringschwingung), 1103 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$ -DS, Ether).

6.5. Anfertigung von Kohlenstofffaserverstärkten Verbundwerkstoffen

6.5.1. Handlaminierverfahren

Beim Handlaminieren wird jede einzelne Gewebelage mit dem jeweiligen Anteil an flüssiger Harzmatrix mit Hilfe eines Rakels imprägniert. Der Matrixanteil pro Faser berechnet sich aus der Dichte der Harzmatrix sowie dem zu erreichenden Faservolumengehalt.

Das imprägnierte Gewebe, welches auf der Ober- sowie Unterseite mit einem Peel-Ply (*Superlease Blue*[®], Airtech International Inc.) bedeckt wird, wird anschließend auf eine PTFE-Trennfolie gelegt. Anschließend wird der Aufbau mit einer VAP[®]-Membran, einem Vlies sowie einem Vakuumsack überzogen, der gesamte Aufbau unter Vakuum gesetzt und der jeweilige Heizzyklus gestartet. Der Versuchsaufbau für eine solche Handlaminierung ist schematisch in Abbildung 6.2 dargestellt.

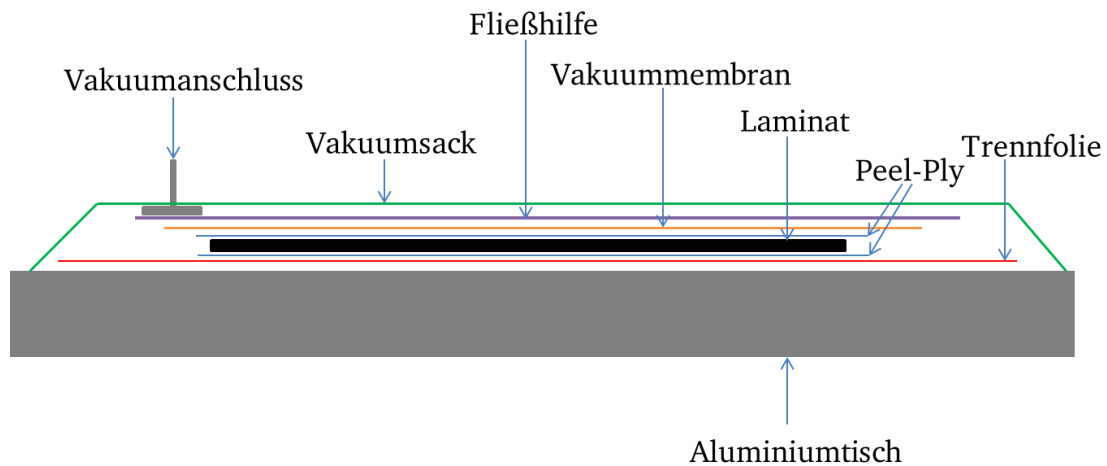


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Darstellung eines handlaminierten CFK Laminats.

6.5.2. Vacuum assisted resin transfer molding (VARTM)

Beim VARTM-Verfahren wird das Gewebe in ein Presswerkzeug, welches zuvor mit einem Trennmittel (*LOCTITE® Frekote 700NC*, Henkel) behandelt wurde, gelegt, das Presswerkzeug mit einer Kraft von 600 kN geschlossen und der gesamte Aufbau unter Vakuum gesetzt. Anschließend wird die flüssige Matrix mit Hilfe eines Druckbehälters (Abbildung 6.3) in das Presswerkzeug und das Gewebe infiltriert sowie der entsprechende Heizzyklus durchlaufen.



Abbildung 6.3: VARTM-Versuchsaufbau mit Drucktopf, Heizschlauch, Presse / Presswerkzeug und Vakuumananschluss.

Der VARTM-Versuch wird mit einem Ringanguss durchgeführt. Der Aufbau eines solchen Ringangusses sowie der Aufbau des VARTM-Versuchs sind in Abbildung 6.4 und Abbildung 6.5 schematisch dargestellt.

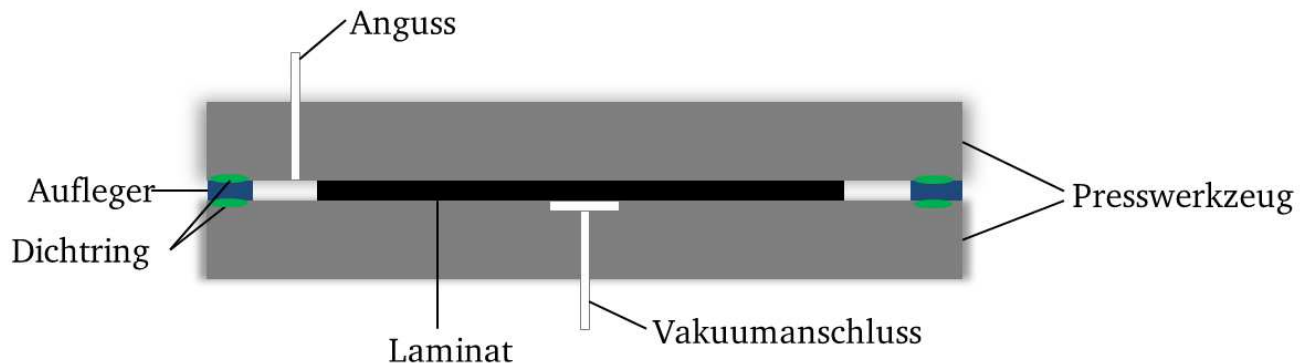


Abbildung 6.4: Seitliche Ansicht des VARTM-Aufbaus.

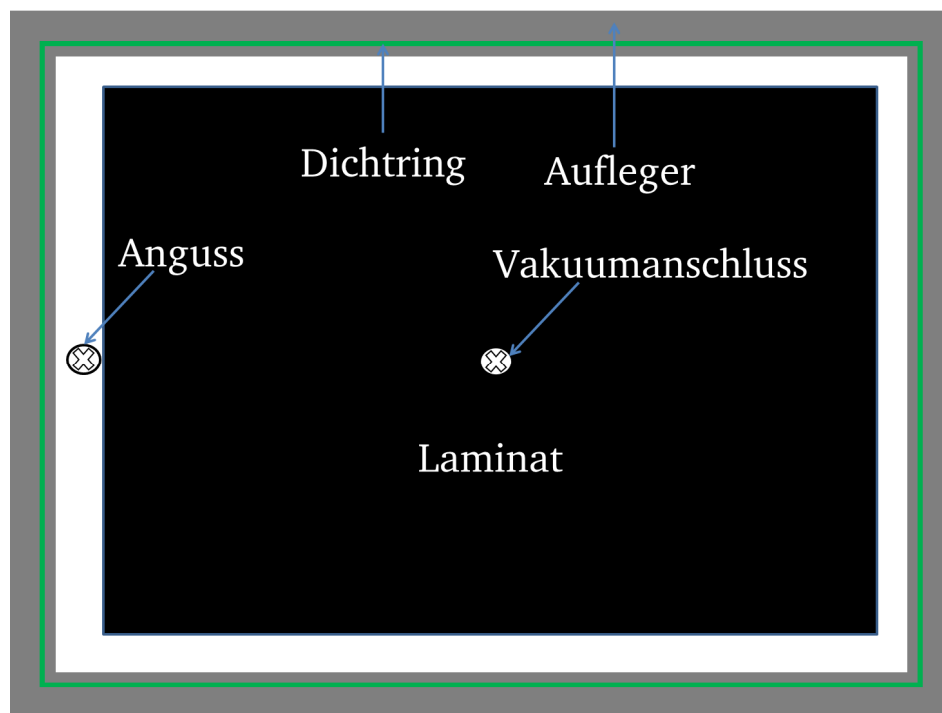


Abbildung 6.5: Ansicht von oben auf den VARTM-Aufbau. Darstellung des Ringangusses um das Laminat.

6.5.3. Vacuum Assisted Process (VAP®)

Das Gewebe wird auf eine PTFE-Trennfolie gelegt, wobei auf der Ober- und Unterseite eine Lage Peel-Ply (*Superlease Blue*®, Airtech International Inc.) eingebracht wird. Unmittelbar vor dem Gewebe wird ein PTFE-Schlauch installiert, welcher am anderen Ende in die flüssige Matrix eingetaucht wird. Dieser wird vor der eigentlichen Infiltration mit Hilfe einer Klemme verschlossen. Anschließend wird über den gesamten Lagenaufbau eine VAP®-Membran, ein Vlies sowie ein Vakuumsack gelegt und der gesamte Aufbau unter Vakuum gesetzt. Durch Öffnen der Klemme wird das Gewebe mit der flüssigen Matrix imprägniert. Der VAP®-Aufbau ist schematisch in Abbildung 6.6 dargestellt.

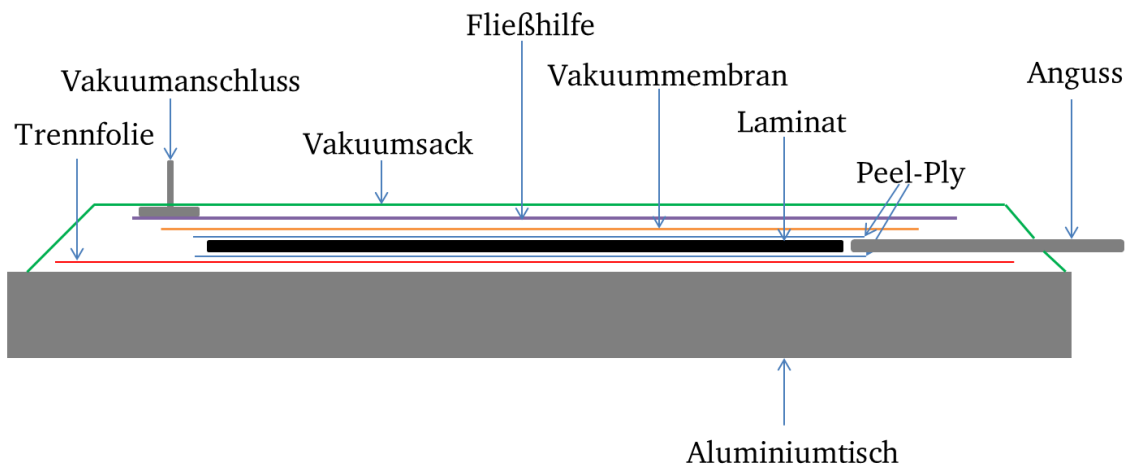


Abbildung 6.6: Schematische Darstellung des VAP®-Aufbaus.

6.5.4. Aufbau der Carbonfaser-Gewebe zur Herstellung von CFK-Strukturen

2 mm Laminatdicke:

Für ein zwei Millimeter dickes Laminat werden alle Lagen des G0939-Gewebes in 0° Richtung gelegt, sodass die faserdominierte Seite des Satingewebes nach außen zeigt. Dabei werden neun Lagen verwendet, sodass bei einer Dicke von zwei Millimeter ein Faservolumengehalt von 55 % erzielt wird.

4 mm Laminatdicke:

Für ein vier Millimeter dickes Laminat werden die Lagen des G0939-Gewebes abwechselnd in $\pm 45^\circ$ Richtung abgelegt. In der Symmetrieebene wird jeweils eine Lage in 0° und 90° gelegt, sodass bei 16 Lagen ein Faservolumengehalt von 49% resultiert.

7. Anhang

7.1. Ultraschalluntersuchungen und Schliffbilder der mittels PEI-Bebinding im VARTM-Verfahren hergestellten CFK-Lamine aus der Harzformulierung 66/64/70

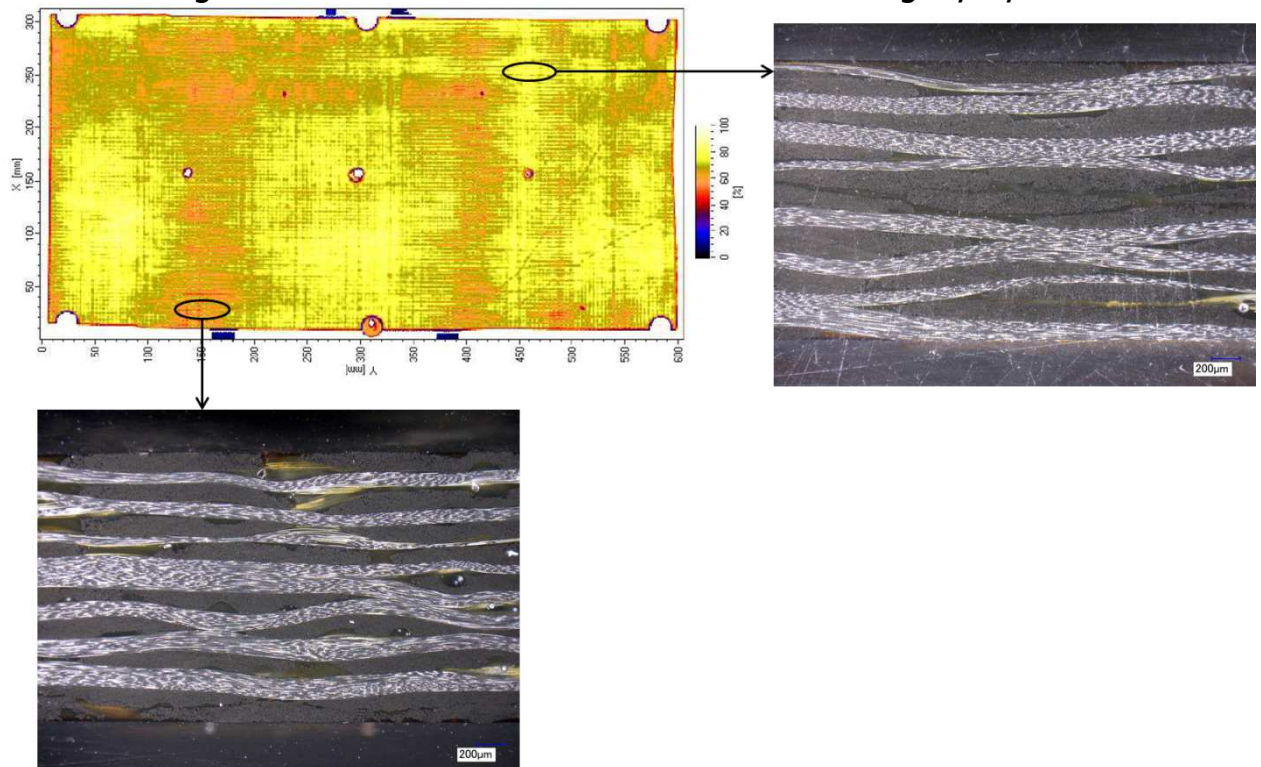


Abbildung 7.1: Schliffbilder und Hilfsreflektorecho der Ultraschalluntersuchung eines 2 mm dicken CFK Laminats, hergestellt aus **66/64/70** + PEI-bebindertem G0939 mittels VARTM.

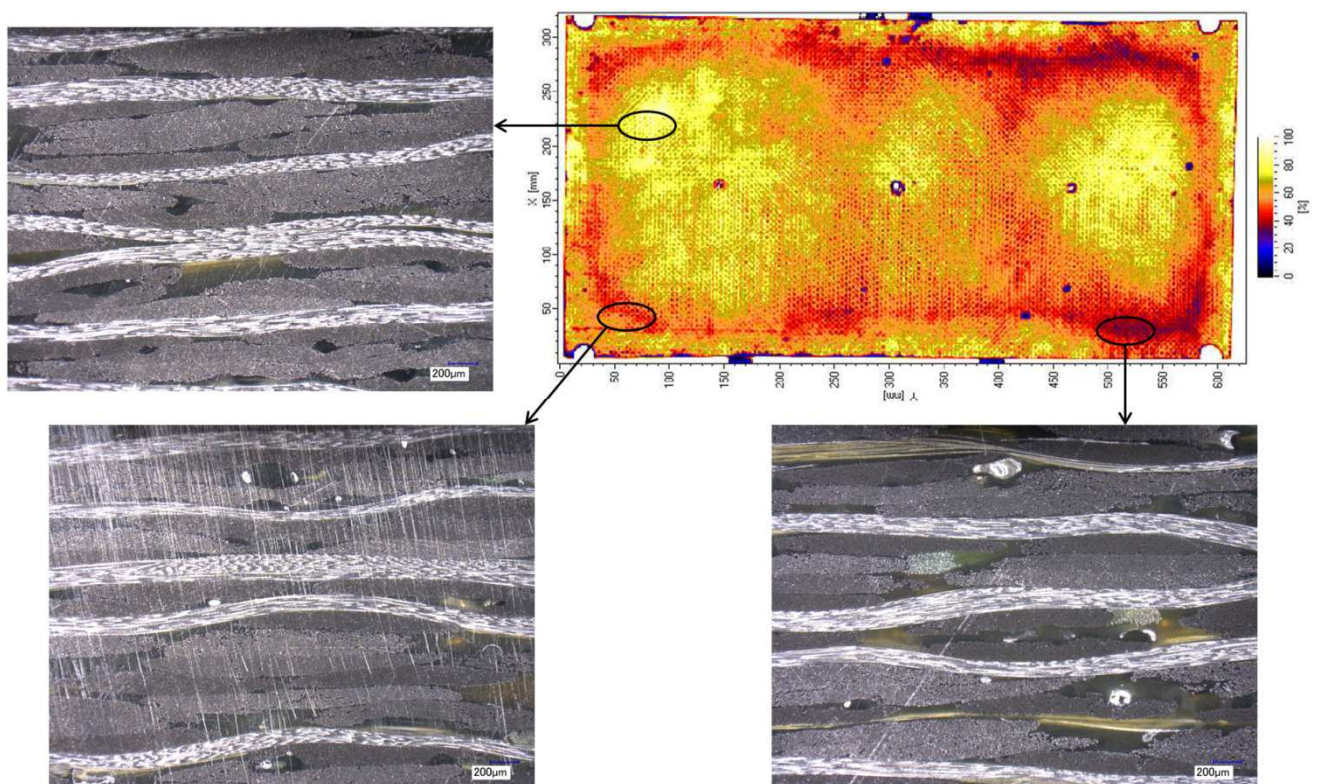


Abbildung 7.2: Schliffbilder und Hilfsreflektorecho der Ultraschalluntersuchung eines 4 mm dicken CFK Laminats, hergestellt aus **66/64/70** + PEI-bebindertem G0939 mittels VARTM.

7.2. Thermische und mechanische Kennwerte der Duomere aus 66/74/35

Tabelle 7.1: Thermische sowie mechanische Kennwerte der Duomere aus 66/74/35.

66/74 (w/w)	Anteil 35 / Gew.-%	T _g / °C	T _{g,wet} / °C	T _{onset} / °C	T _{onset,wet} / °C	T _d / °C	T _{5d} / °C	K _{IC} / MPa√m
1/0	-	323		298		423	433	- ^k
1/0,05	-	282/322		278		424/660	430	0,49
1/0,1	-	283/327		283		424/609	429	0,59
1/0,2	-	286/330		256/311		424/612	428	0,64
1/0,3	-	282/334		257/315		423/616	429	0,86
1/0,04	0,95	315	285	281	246	417/590	422	0,1
1/0,09	2	328	294	284	258	417/587	423	0,5
1/0,2	4	318	298	276	255	417/583	421	0,59
1/0,3	6	307	301	266	255	417/587	421	0,56

7.3. E_A Berechnung der Copolymerisation von APB-ODA-BPDA-PEPA 74 mit 2,2'-Diallylbisphenol A 35 nach Kissinger und Ozawa

Tabelle 7.2: Berechnung der Parameter zur Bestimmung von E_A bei 10% Vernetzungsgrad.

Heizrate / K/min	Heizrate / K/s	T(10%) / °C	T(10%) / K	1/T (10%)	Ln(Φ/T ²)	ln(Φ)
2	0,033	217,5	490,65	0,00204	-15,7927	-3,4012
5	0,083	272,5	545,65	0,00183	-15,0889	-2,4849
10	0,167	292	565,15	0,00177	-14,4659	-1,7918
15	0,25	293	566,15	0,00177	-14,0640	-1,3863
20	0,33	298	571,15	0,001757	-13,793	-1,0986

Tabelle 7.3: E_A Berechnung bei 10% Vernetzungsgrad.

E _A (Kissinger) / J/mol	E _A (Kissinger) / kJ/mol	E _A (Ozawa) / J/mol	E _A (Ozawa) / kJ/mol
51555,29703	51,55529703	57343,89666	57,34389666

^k Gehärtete Prüfkörper aus reinem Oligo(3-methyl-1,5-phenylcyanat) 66 sind so spröde, dass diese nicht messbar waren.

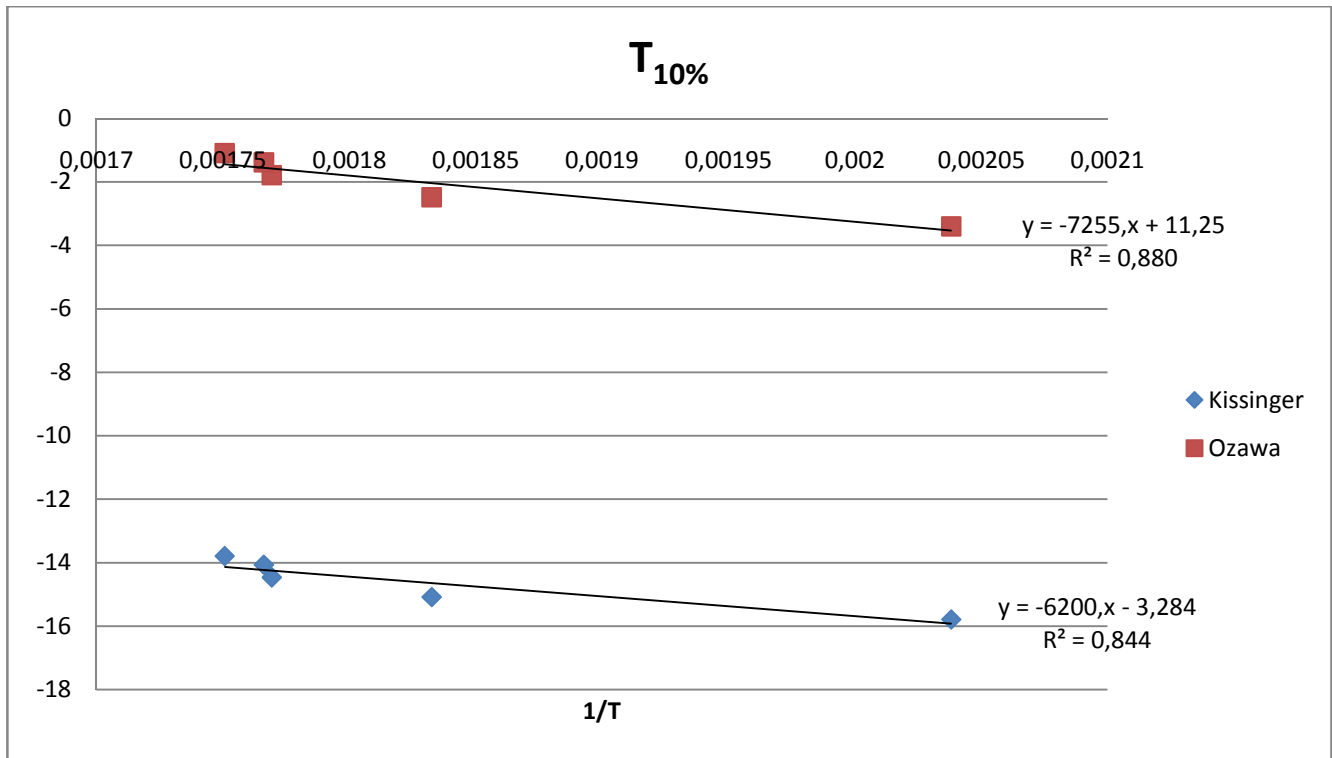


Tabelle 7.4: Berechnung der Parameter zur Bestimmung von E_A bei 30% Vernetzungsgrad.

Heizrate / K/min	Heizrate / K/s	T(30%) / °C	T(30%) / K	1/T(30%)	Ln(Φ/T ²)	ln(Φ)
2	0,033	240,46	513,61	0,0019	-15,884	-3,4012
5	0,083	294,07	567,22	0,0018	-15,166	-2,4849
10	0,167	314,58	587,73	0,0017	-14,544	-1,7918
15	0,25	318,2	591,35	0,0017	-14,151	-1,3863
20	0,33	322,04	595,19	0,0017	-13,8764	-1,0986

Tabelle 7.5: E_A Berechnung bei 30% Vernetzungsgrad.

E _A (Kissinger) / J/mol	E _A (Kissinger) / kJ/mol	E _A (Ozawa) / J/mol	E _A (Ozawa) / kJ/mol
56461,13243	56,46113243	62382,90732	62,38290732

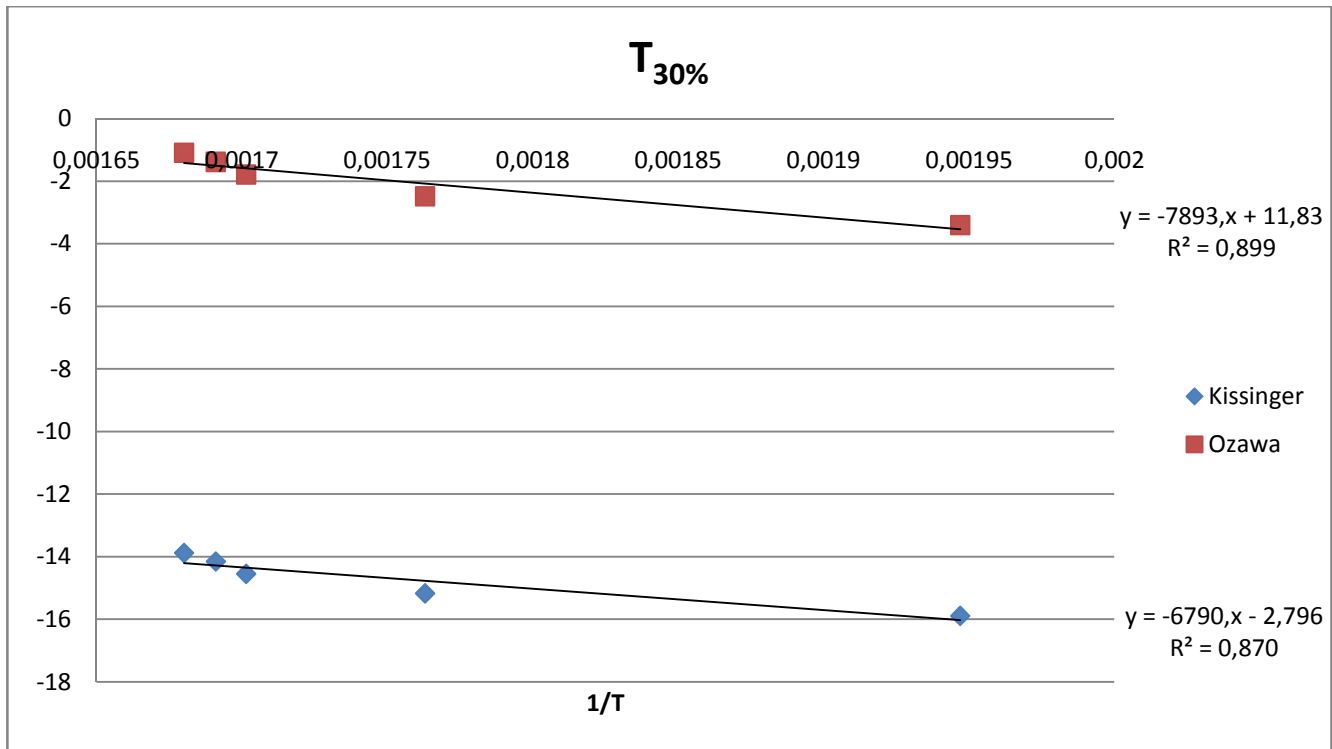


Tabelle 7.6: Berechnung der Parameter zur Bestimmung von E_A bei 50% Vernetzungsgrad.

Heizrate / K/min	Heizrate / K/s	T(50%) / °C	T(50%) / K	1/T(50%)	Ln(Φ/T ²)	ln(Φ)
2	0,033	252,16	525,31	0,0019	-15,929	-3,4012
5	0,083	308,74	581,89	0,0017	-15,217	-2,4849
10	0,167	331,94	605,09	0,0017	-14,603	-1,7918
15	0,25	335,53	608,68	0,0016	-14,209	-1,3863
20	0,33	336,14	609,29	0,0016	-13,9231	-1,0986

Tabelle 7.7: E_A Berechnung bei 50% Vernetzungsgrad.

E _A (Kissinger) / J/mol	E _A (Kissinger) / kJ/mol	E _A (Ozawa) / J/mol	E _A (Ozawa) / kJ/mol
55412,1253	55,4121253	61602,09384	61,60209384

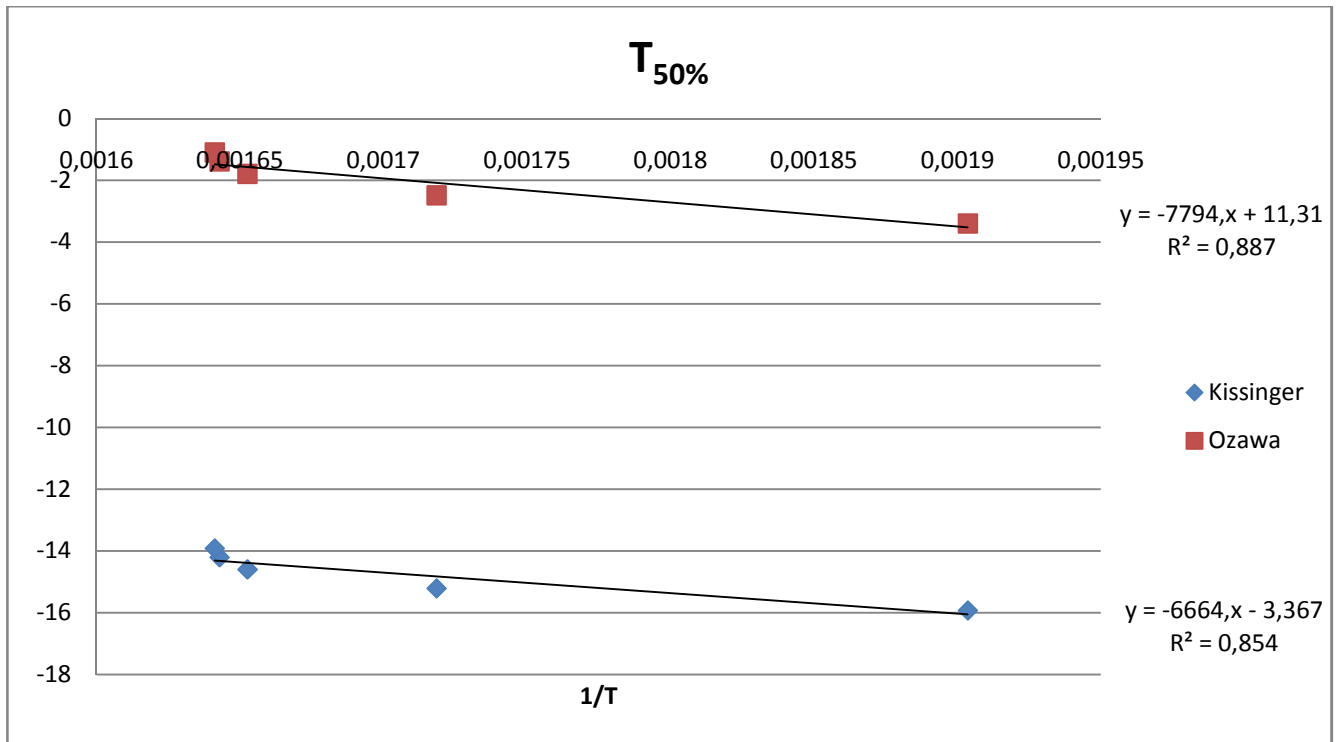


Tabelle 7.8: Berechnung der Parameter zur Bestimmung von E_A bei 70% Vernetzungsgrad.

Heizrate / K/min	Heizrate / K/s	T(70%) / °C	T(70%) / K	1/T(70%)	Ln(Φ/T ²)	ln(Φ)
2	0,033	260,34	533,49	0,0019	-15,960	-3,4012
5	0,083	321,84	594,99	0,0017	-15,262	-2,4849
10	0,167	347,81	620,96	0,0016	-14,654	-1,7918
15	0,25	350,51	623,66	0,0016	-14,258	-1,3863
20	0,33	347,56	620,71	0,0016	-13,960	-1,0986

Tabelle 7.9: E_A Berechnung bei 70% Vernetzungsgrad.

E _A (Kissinger) / J/mol	E _A (Kissinger) / kJ/mol	E _A (Ozawa) / J/mol	E _A (Ozawa) / kJ/mol
52497,8701	52,4978701	59001,88077	59,00188077

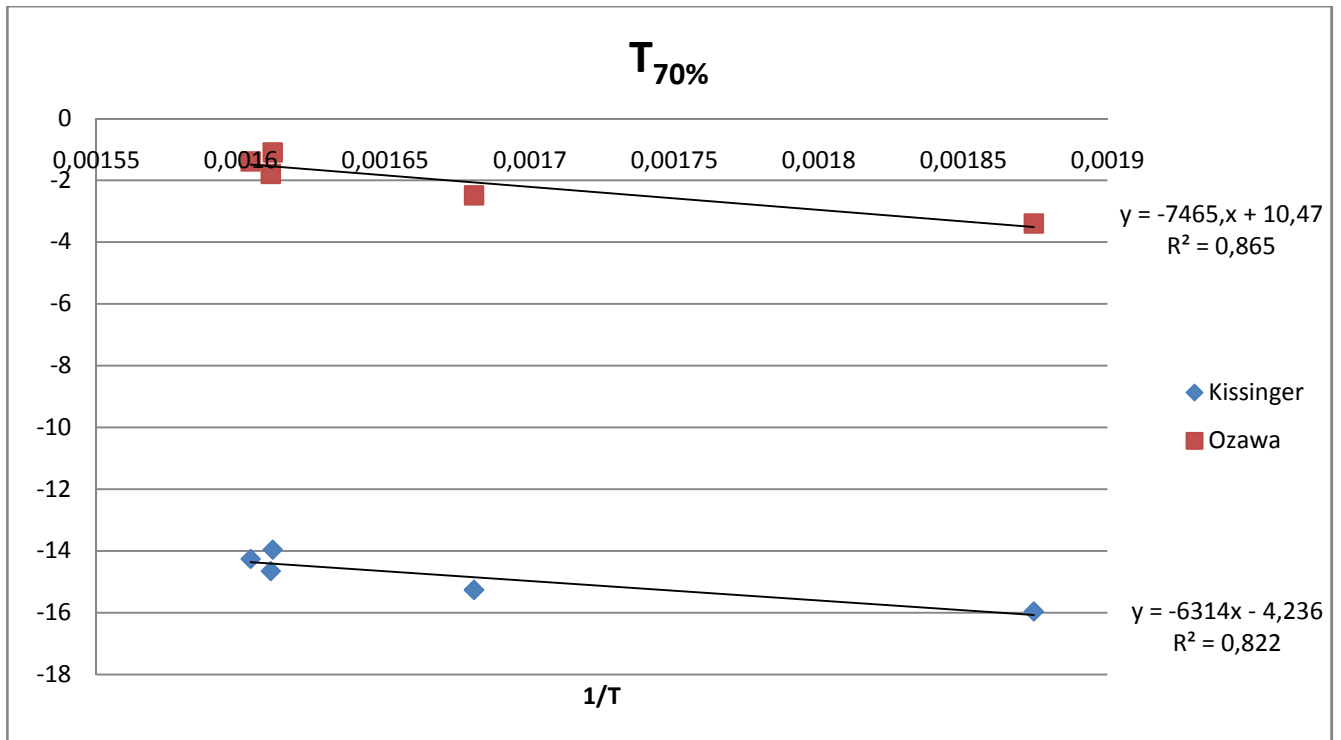
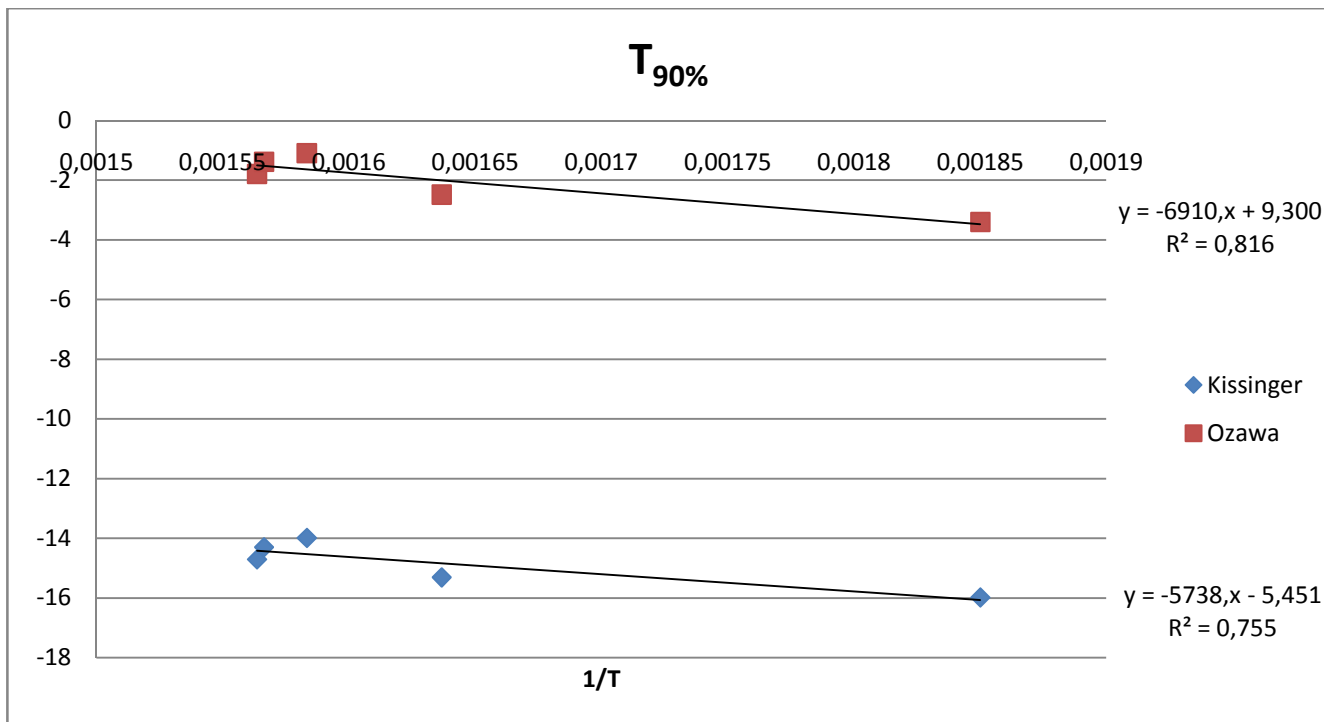


Tabelle 7.10: Berechnung der Parameter zur Bestimmung von E_A bei 90% Vernetzungsgrad.

Heizrate / K/min	Heizrate / K/s	T(90%) / °C	T(90%) / K	1/T(90%)	Ln(Φ/T ²)	ln(Φ)
2	0,033	267,37	540,52	0,0019	-15,986	-3,4012
5	0,083	337,81	610,96	0,0016	-15,315	-2,4849
10	0,167	366,38	639,53	0,0016	-14,713	-1,7918
15	0,25	365,25	638,4	0,0016	-14,304	-1,3863
20	0,33	358,42	631,57	0,0016	-13,995	-1,0986

Tabelle 7.11: E_A Berechnung bei 90% Vernetzungsgrad.

E _A (Kissinger) / J/mol	E _A (Kissinger) / kJ/mol	E _A (Ozawa) / J/mol	E _A (Ozawa) / kJ/mol
47710,66349	47,71066349	54615,16841	54,61516841



7.4. Kennwerte der Harzformulierung aus73/74/35 sowie der korrespondierenden Duromere

Tabelle 7.12: Thermische- und mechanische Kennwerte sowie Wasseraufnahme der Duromerformulierung **73/74/35** katalysiert mit $[Zn(OCN)_2(1CE2E4MeI)_2]$.

Anteil 74 / Gew.-%	$\eta_{100^\circ C}$ / mPas	T_g / °C	T_{onset} / °C	T_d / °C	$T_{5d,02}$ / °C	Wasseraufnahme / Gew.-%	K_{IC} / MPa√m
0	249	292	281	377	379	3,46 (± 0,003)	0,33
2,5	n.b.	290	279	n.b.	n.b.	3,45 (± 0,0181)	0,32
5	722	279	259	374	372	3,13 (± 0,03)	0,36
7	769	252	174	n.b.	n.b.	3,52 (± 0,376)	-
10	807	248	170	400	383	2,29 (± 0,07)	-

8. Literaturverzeichnis

1. R. Martin, *MIT Technology Review*, 2016, **The Race of the Ultra-Efficient Jet Engine of the Future (05.07.2016)**, <https://www.technologyreview.com/s/601008/the-race-for-the-ultra-efficient-jet-engine-of-the-future/>.
2. B. Dodson, *gizmag*, 2013, **"Superjet" variable cycle jet engine could power future fighter aircraft (05.07.2016)**, <http://www.gizmag.com/ge-aviation-develop-advent-variable-cycle-jet-engine/25556/>.
3. *Marine Composites - Aerospace Applications*, (05.07.2016), http://www.oceanica.ufri.br/ocean/cursosead/materiaiscompositos/compositematerials/f_aerospace_applications.pdf.
4. N. V. Nayak, *International Journal of Scientific and Research Publications*, 2014, **4**, 1 - 10.
5. C. Red, *High Performance Composites*, 2012, **May 2012**.
6. V. P. McConnell, *Composites World - High Performance Composites*, 2009, **July**.
7. V. P. McConnell, *Composites World - High Performance Composites*, 2009, **August**.
8. M. Schütt, *Dissertation*, 2014, **Brandenburgische Technische Universität Cottbus**, Cottbus.
9. G. Berchthold, *EUCOMA - European Conference on Materials and Structures in Aerospace*, 2008.
10. R. S. Parnas, *Liquid Composite Molding*, 2000, **Hanser Gardener Publications, Inc., Cincinnati**.
11. Ha Q. Pham and M. J. Marks, *Ullmann`s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012, **Epoxy Resins**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
12. H. Lee and K. Neville, *Handbook of Epoxy Resins*, 1967, **McGraw-Hill, Inc., New York**.
13. P. Schlack and I.G. Farbenindustrie, *DE 676 117, US 2 136 928*, 1938.
14. M. Döring and U. Arnold, *Polymer International*, 2009, **58**, 976-988.
15. K. Dušek, *Advances in Chemistry - Rubber-Modified Thermoset Resins*, 1984, **208**, 3-14.
16. M. S. Heise and G. C. Martin, *Macromolecules*, 1989, **22**, 99-104.
17. John M. Barton, Ian Hamerton, Brendan J. Howlin, John R. Jones and S. Liu, *Polymer*, 1998, **39**, 1929-1937.
18. N. Egger, K. Schmidt-Rohr, B. Blümich, W. D. Domke and B. Stapp, *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, **44**, 289-295.
19. S.-J. Park, F.-L. Jin, J.-R. Lee and J.-S. Shin, *European Polymer Journal*, 2005, **41**, 231-237.
20. P. Chabanne, L. Tighzert and J.-P. Pascault, *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, **53**, 787-806.
21. J. V. Crivello, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1999, **37**, 4241-4254.
22. J. V. Crivello, *Radiation Physics and Chemistry*, 2002, **63**, 21-27.
23. J. W. Muskopf and S. B. McCollister, *Ullmann`s Encyclopedia of Industrial Chemistry - Epoxy Resins*, 1987, **A9 - Wiley VCH, Weinheim**, 547 - 563.

-
24. W. Yuan, J. Feng, Z. Judeh, J. Dai and M. B. Chan-Park, *Chemistry of Materials*, 2010, **22**, 6542-6554.
 25. M. A. Espinosa, M. Galià and V. Cádiz, *Polymer*, 2004, **45**, 6103-6109.
 26. M. A. Espinosa, M. Galià and V. Cádiz, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004, **42**, 3516 - 3526.
 27. T. D. Chang and J. O. Brittain, *Polymer Engineering & Science*, 1982, **22**, 1228-1236.
 28. A. C. Garg and Y.-W. Mai, *Composites Science and Technology*, 1988, **31**, 179-223.
 29. R. A. Pearson and A. F. Yee, *J Mater Sci*, 1989, **24**, 2571-2580.
 30. A. F. Yee. and R. A. Pearson, *J Mater Sci*, 1986, **21**, 2462-2474.
 31. Y. Liu, *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 3279-3291.
 32. Yu Feng, Zhengping Fang and A. Gu, *Polymers for Advanced Technologies*, 2004, **15**, 628-631.
 33. R. A. Pearson and A. F. Yee, *Polymer*, 1993, **34**, 3658-3670.
 34. J. H. Hodgkin, G. P. Simon and R. J. Varley, *Polymers for Advanced Technologies*, 1998, **9**, 3-10.
 35. G. Di Pasquale, O. Motta, A. Recca, J. T. Carter, P. T. McGrail and D. Acierno, *Polymer*, 1997, **38**, 4345-4348.
 36. Clive B. Bucknall and A. H. Gilbert, *Polymer*, 1989, **30**, 213-217.
 37. Kaiwen Liang, Guizhi Li, Hossein Toghiani, Joseph H. Koo and J. Charles U. Pittman, *Chemistry of Materials*, 2006, **18**, 301-312.
 38. Pan Yongzheng, Xu Yue, An Li, Lu Hongbin, Yang Yuliang, Chen Wei and N. Steven, *Macromolecules*, 2008, **41**, 9245-9258.
 39. Dawn D. Dominguez, Matthew Laskoski and Teddy M. Keller, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2009, **210**, 1709-1716.
 40. S. Sprenger, *J Mater Sci*, 2013, **49**, 2391-2402.
 41. M. M. Zhang, *Express Polymer Letters*, 2014, **8**, 413-424.
 42. Z. B. Ahmad, M. F. Ashby and P. W. R. Beaumont, *Scripta Metallurgica*, 1986, **20**, 843-848.
 43. L. R. F. Rose, *Mechanics of Materials*, 1987, **6**, 11-15.
 44. F. F. Lange, *Philosophical Magazine*, 1970, **22**, 0983-0992.
 45. E. Grigat and R. Pütter, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1967, **6**, 206-218.
 46. C. P. R. Nair, D. Mathew and K. N. Ninan, *Advances in Polymer Science*, 2001, **155**.
 47. D. A. Shimp, *United States Patent*, 1989, **4,847,233**.
 48. A. Osei-Owusu and G. C. Martin, *Polymer Engineering and Science*, 1991, **37**, 1604-1609.
 49. A. Osei-Owusu and G. C. Martin, *Polymer Engineering and Science*, 1992, **32**, 535-541.
 50. I. Hamerton, *Blackie Academic and Professional, an imprint of Chapman & Hall*, 1994, **Glasgow**, 73.
 51. John M. Barton, Ian Hamerton and J. R. Jones, *Polymer International*, 1992, **29**, 145-156.
 52. D. A. Shimp, *United States Patents*; 4,847,233, 1989.
-

-
53. ECHA, *European Chemical Agency*, 13 December 2012, **Support document for identification of 4-Nonylphenol, branched and linear.**
 54. T. Fang and D. A. Shimp, *Progress in Polymer Science*, 1995, **20**, 61-118.
 55. C.P. Reghunadhan Nair, Dona Mathew and K. N. Ninan, *Advances in Polymer Science*, 2001, **155**, 1-99.
 56. S. L. Simon and J. Gillham, *Journal of applied polymer science*, 1993, **47**, 461-485.
 57. M.-F. Grenier-Loustalot, C. Lartigau and P. Grenier, *European Polymer Journal*, 1995, **31**, 1139-1153.
 58. M.-F. Grenier-Loustalot, C. Lartigau, F. Metras and P. Grenier, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1996, **34**, 2955-2966.
 59. C. A. Fyfe, J. Niu, S. J. Rettig and N. E. Burlinson, *Macromolecules*, 1992, **25**, 6289-6301.
 60. M. Bauer, *Cycloadditionen mit Cyansäureestern*, Thesis, 1980, **Academy of Science of the GDR**, Berlin.
 61. O. Georjon, J. Galy and J.-P. Pascault, *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, **49**, 1441-1452.
 62. Monika Bauer, J. Bauer and G. Kühn, *Acta Polymerica*, 1986, **37**, 715-719.
 63. J. Galy, J. F. Gerard and J. P. Pascault, *Polyimides and other High Temperature Polymers*, 1991, **Elsevier Science; Amsterdam**, 245.
 64. D. Mathew, C. P. R. Nair, K. Krishnan and K. N. Ninan, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1999, **37**, 1103-1114.
 65. I. Hamerton and S. Takeda, *Polymer*, 2000, **41**, 1647-1656.
 66. Takao Iijima, Tomohiro Kaise and M. Tomoi, *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, **88**, 1-11.
 67. Y. S. Wang and Y. J. Wu, *United States Patent*, 2013, **US 2013/0005898 A1**.
 68. Kaiwen Liang, Guizhi Li, Hossein Toghiani, Joseph H. Koo and C. U. Pittman, *Chemistry of Materials*, 2006, **18**, 301-312.
 69. Dona Mathew, C. P. Reghunadhan Nair and K. N. Ninan, *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, **74**, 1675-1685.
 70. C.-S. Wang and M.-C. Lee, *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, **73**, 1611-1622.
 71. Guozheng Liang, Penggang Ren, Zengping Zhang and Tingli Lu, *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, **101**, 1744-1750.
 72. M.-F. Grenier-Loustalot and C. Lartigau, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1997, **35**, 3101-3115.
 73. C. A. Fyee, J. Niu, S. J. Retting, D. W. Wang and M. D. Poliks, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1994, **32**, 2203-2221.
 74. Q. F. Li, K. Lu, Q. Q. Yang and R. Jin, *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, **100**, 2293-2302.
 75. Sunil K. Karad, Frank R. Jones and D. Attwood, *Polymer*, 2002, **43**, 5209 - 5218.
 76. Sunil K. Karad, David Attwood and F. R. Jones, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2002, **33**, 1665 - 1675.
-

77. S. K. Karad, D. Attwood and F. R. Jones, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2005, **36**, 764-771.
78. Baochun Guo, Demin Jia, Weiwen Fu and Q. Qiu, *Polymer Degradation and Stability*, 2003, **79**, 521 - 528.
79. Vivek V. Marella, James A. Throckmorton and G. R. Palmese, *Polymer Degradation and Stability*, 2014, **104**, 104-111.
80. L. J. Kasehagen, I. Haury, C. W. Macosko and D. A. Shimp, *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, **64**, 107-113.
81. I. Hamerton, *High Performance Polymers*, 1996, **8**, 83-95.
82. D. Klemperer, L. H. Sperling and L. A. Utracki, *Interpenetrating Polymer Networks*, American Chemical Society, 1994.
83. John M. Barton, Ian Hamerton, John R. Jones and J. C. Stedman, *Polymer*, 1996, **37**, 4519-4528.
84. S. P. Qureshi, *United States Patent*, 1988, **4,774,282**, 1988.
85. Jing Fan, Xiao Hu and C. Y. Yue, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2003, **41**, 1123-1134.
86. A. Gu, *Composites Science and Technology*, 2006, **66**, 1749-1755.
87. Ian Hamerton, John M. Barton, A. Chaplinb, B. J. Howlina and S. J. Shawb, *Polymer*, 2001, **42**, 2307-2319.
88. Xiao Hu, Jing Fan and C. Y. Yue, *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, **80**, 2437-2445.
89. Roger J. Morgan, Robert J. Jurek, Anna Yen and T. Donnellan, *Polymer*, 1993, **34**, 835-842.
90. Ian Hamerton, John M. Barton and J. C. Stedman, *PCT - International Patent Application*, 1992, **WO 92/21651**.
91. FisherScientific, SigmaAldrich and TIC, *Material Safety Data Sheets*, 2012, **1,1'-(Methylenedi-4,1-phenylene)bismaleimide; 4,4'-Bismaleimidodiphenylmethane**.
92. R. D. Vannucci, *32nd International SAMPE Symposium and Exhibition 1987*, **NASA Technical Memorandum 88942 - PMR Polyimide Compositions for improved Performance at 371 Deg C**.
93. Diane C. Malarik and R. D. Vannucci, *Lewis Research Center Cleveland, Ohio*, 1991, **NASA Technical Memorandum 105364 High Molecular Weight First Generation PMR Polyimides for 343 °C Applications**.
94. Raymond D. Vannucci and D. Cifani, *20th International SAMPE Technical Conference in Minneapolis, Minnesota*, 1988, **NASA Technical Memorandum 100923 The 700°F properties of autoclave cured PMR-II composites**.
95. ECHA, *European Chemical Agency*, 01 October 2008, **Support document for identification of 4,4'-diaminodiphenylmethane (MDA) as a substance of very high concern**.
96. T. H. Hou, S. P. Wilkinson, N. J. Johnston, R. H. Pater and T. L. Schneiderk, *High Performance Polymers*, 1996, **8**, 491-505.

-
97. ECHA, *European Chemical Agency*, 19th December 2012, **Support Document for identification of 4,4'-Oxydianiline and its salts**.
 98. J. W. Connell, J. J. G. Smith, P. M. Hergenrother and J. M. Criss, *High Performance Composites*, 2003, **15**, 375-394.
 99. J. W. Connell, J. G. Smith_Jr, P. M. Hergenrother and J. M. Criss, *International SAMPE Technical Conference*, 2004, 1631-1642.
 100. J. G. Smith, J. W. Connell, P. M. Hergenrother, L. A. Ford, J. M. Criss and R. Yokota, *Macromolecular Symposia*, 2003, **199**, 401-418.
 101. Sayata Ghose, Robert J. Cano, Kent A. Watson, Sean M. Britton, Brian J. Jensen, John W. Connell, Helen M. Herring and Q. J. Linberry, *High Performance Polymers*, 2009, **21**, 653-672.
 102. X. Meng, Y. Zheng, J. Yan, Y. Li, Z. Wang and G. Li, *High Performance Polymers*, 2015, in press.
 103. M. Miyauchi, Y. Ishida, T. Ogasawara and R. Yokota, *Reactive and Functional Polymers*, 2013, **73**, 340-345.
 104. X. Cao, Y. Song, T. Matsumoto and B. Liu, *High Performance Polymers*, 2015.
 105. M. E. Wright, D. A. Schorzman, F. J. Feher and R. Z. Jin, *Chemistry of Materials*, 2003, **15**, 264-268.
 106. Xiaomei Fang, W.-Q. Xie, Christopher D. Simone, Malcolm P. Stevens and D. A. Scola, *Macromolecules*, 2000, **33**, 1671-1687.
 107. A. Krupp, *Dissertation*, 2015, **TU Darmstadt**, Darmstadt.
 108. J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *Accounts of Chemical Research*, 2005, **38**, 745-754.
 109. E. Yashima, *Analytical Sciences*, 2002, **18**, 3-6.
 110. N. C. Meyer, *Dissertation*, 2012, **TU Darmstadt**, Darmstadt.
 111. Yanfeng Liu, Zhen Wang, Gao Li and M. Ding, *High Performance Polymers*, 2010, **22**, 95-108.
 112. John W. Connell, Joseph G. Smith, Paul M. Hergenrother and Jim M. Criss, *High Performance Polymers*, 2003, **15**, 375-394.
 113. F. W. Holly and A. C. Cope, *Journal of the American Chemical Society*, 1944, **66**, 1875-1879.
 114. W. J. Burke, *Journal of the American Chemical Society*, 1949, **71**, 609-612.
 115. Baris Kiskan, Narendra Nath Ghosh and Y. Yagci, *Polymer International*, 2011, **60**, 167 - 177.
 116. T. M. Keller, *United States Patent*, 1983, **4,408,035**.
 117. Amir Badshah, Michael R Kessler, Zhou Heng and A. Hasana, *Polymer International*, 2014, **63**, 465-469.
 118. S. B. Sastri and T. M. Keller, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1999, **37**, 2105-2111.
 119. Dhanya Augustine, Dona Mathew and C. P. R. Nair, *Polymer International*, 2013, **62**, 1068-1076.
 120. Dawn D. Dominguez and T. M. Keller, *Polymer*, 2007, **48**, 91-97.
 121. Teddy M. Keller and D. D. Dominguez, *Polymer*, 2005, **46**, 4614-4618.
-

-
122. Urszula Szeluga and P. Moryc, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, **114**, 137-146.
 123. T.-H. Ho, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2000, **283**, 57-61.
 124. DIC, *Epicoln - Standard Products Epoxy Resins and Curing Agents*, 2015, Product Catalog.
 125. A. Ibbotson, *United States Patent*, 1978, **4,069,198**.
 126. Wolfram Neumann, Hans Holtschmidt, Otto Bayer, Heinz Gliisser and W. Riitm, *United States Patent*, 1966, **3,252,817**.
 127. *Federal Aviation Administration*, 17 September 1986, **25.853 - Flammability Requirements for Aircraft Seat Cushions**.
 128. B. S. Kim, *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, **65**, 85-90.
 129. M. L. Ramirez, R. Walters, R. E. Lyon and E. P. Savitski, *Polymer Degradation and Stability*, 2002, **78**, 73-82.
 130. V. V. Korshak, P. N. Gribkova, A. V. Dmitrienko, A. G. Puchin, V. A. Pankratov and S. V. Vinogradaova, *Vysokomolekulyarnye Soedineniya*, 1974, **A16**, 15.
 131. V. A. Pankratov, S. V. Vinogradova and V. V. Korshak, *Russian Chemical Reviews*, 1977, **46**, 278-295.
 132. Choichiro Shimasaki, Fumihiko Hirata, Hiroshi Ohta, Eiichi Tsukurimichi and T. Yoshimura, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1993, **24**, 291-300.
 133. C. E. Hadden, P. B. Bowman, W. H. Duholke, J. E. Guido, B. D. Kaluzny, R. H. Robins, D. J. Russel, S. M. Sims, T. J. Thamann and G. E. Martin, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2000, **37**, 1623-1627.
 134. Manfred Hesse, Herbert Meier and B. Zeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 2012, **8. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart**.
 135. Hexcel, *Product Data - HexPly M18/1 - 180°C curing epoxy matrix*, 2007.
 136. Anders Buur and H. Bundgaard, *International Journal of Pharmaceutics*, 1988, **46**, 159-167.
 137. C. H. Shen and G. S. Springer, *Journal of Composite Materials*, 1976, **10**, 2-20.
 138. L. Zang, *Dissertation*, 2013, **Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg**, Heidelberg.
 139. Michael Rubinstein and R. H. Colby, *Polymer Physics*, 2012, **Oxford University Press, Oxford**, 137 - 143.
 140. Murugesh Shivashankar and B. K. Mandal, *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Science*, 2012, **4**, 1-7.
 141. Alka Lohani, Garima Singh, Shiv Sankar Bhattacharya and Anurag Verma, *Journal of drug delivery*, 2014, **2014**, 583-612.
 142. P. Fernberg, G. Gong and P. Mannberg, *Proceedings of ECCM16 - 16th european conference on composite materials*, 2014, **Seville, Spain**.
 143. NexamChemical, *Safety Data Sheet of Neximid MHT-R and MHT-Rv2*, 2016, **Version 3.0**.
 144. J. Y. Lee, S. M. Lee, K. W. Song and D. K. Moon, *European Polymer Journal*, 2012, **48**, 532-540.
-

-
145. R. R. San Juan, A.-J. Payne, G. C. Welch and A. a. F. Eftaiha, *Dyes and Pigments*, 2016, **132**, 369-377.
 146. W. Li, Y. Wu, Q. Zhang, H. Tian and W. Zhu, *ACS applied materials & interfaces*, 2012, **4**, 1822-1830.
 147. Y. Wu and W. Zhu, *Chemical Society reviews*, 2013, **42**, 2039-2058.
 148. I. Fernández and F. M. Bickelhaupt, *Journal of Computational Chemistry*, 2012, **33**, 509-516.
 149. R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 2007, **3. Auflage**, Springer Verlag Berlin Heidelberg.
 150. S.-S. Li, Y.-Q. Xia, C.-F. Liu, G.-T. Zhang, F. Su, X.-M. Zhang and L. Dong, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2016, **358**, 3724-3729.
 151. P. Annamalai, W.-Y. Chen, S. Raju, K.-C. Hsu, N. S. Upadhyay, C.-H. Cheng and S.-C. Chuang, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2016, **358**, 3642-3648.
 152. Z. He and Y. Huang, *ACS Catalysis*, 2016, **6**, 7814-7823.
 153. S. K. Das and S. Lenka, *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, **75**, 1487-1492.
 154. A. B. Samui, V. G. Dalvi, L. Chandrasekhar, M. Patri and B. C. Chakraborty, *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, **99**, 2542-2548.
 155. D. C. Liao, K. H. Hsieh, Y. C. Chern and K. S. Ho, *Synthetic Metals*, 1997, **87**, 61-67.
 156. Nicolas Sbirrazzuoli, Luc Vincent, Alice Mija and Nathanael Guigo, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2009, **96**, 219-226.
 157. H. E. Kissinger, *Analytical Chemistry*, 1957, **29**, 1702-1706.
 158. T. Ozawa, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, **38**, 1881-1886.
 159. M. J. Turk, A. S. Ansari, W. B. Alston, G. S. Gahn, A. A. Frimer and D. A. Scheiman, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1999, **37**, 3943-3956.
 160. W. Xie, R. Heltsley, X. Cai, F. Deng, J. Liu, C. Lee and W.-P. Pan, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, **83**, 1219-1227.
 161. C. Genies, R. Mercier, B. Sillion, R. Petiaud, N. Cornet, G. Gebel and M. Pineri, *Polymer*, 2001, **42**, 5097-5105.
 162. Sidney H. Metzger and J. E. Over, *United States Patent*, 1972, **3,637,583**.
 163. S. Pulapura, C. Li and J. Kohn, *Biomaterials*, 1990, **11**, 666-678.
 164. S. Han, H. Gyu Yoon, K. S. Suh, W. Gun Kim and T. Jin Moon, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1999, **37**, 713-720.
 165. W. Yuan, J. Feng, Z. Judeh, J. Dai and M.-B. Chan-Park, *Chemistry of Materials*, 2010, **22**, 6542-6554.
 166. M. D. Gilbert, N. S. Schneider and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, 1991, **24**, 360-369.
 167. M. E. Wright and D. A. Schorzman, *Macromolecules*, 2000, **33**, 8611-8617.
 168. P. Mondal, L. Thander and S. K. Chattopadhyay, *Tetrahedron Letters*, 2012, **53**, 1328-1331.
 169. Y. Yin, H. Zhou, G. Sun and X. Liu, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2015, **52**, 1337-1345.
 170. R. R. Jay, *Analytical Chemistry*, 1964, **36**, 667-668
-

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Christoph Meier
Adresse	Ulrich-von-Hutten-Straße 25 81739 München
Geburtsdatum	29.10.1987
Geburtsort	Frankfurt am Main
Familienstand	Verheiratet, eine Tochter (*2014)

BILDUNGSWEG

- | | |
|-------------------|--|
| 02/2014 - 02/2017 | Doktorand
Airbus Group Innovations - Abteilung: Composite Materials & Processes TX1CT <ul style="list-style-type: none">• Ausarbeitung einer Dissertation zum Thema: "<i>Neue Hochtemperatur-Matrixharze für Kohlenstofffaser-Verbundwerkstoffe</i>"• Betreuung von Studenten und Abschlussarbeiten• Projektmanagement für staatlich geförderte sowie Airbus interne Projekte• Akquise von neuen Projekten• Betreuung von Kunden und Zulieferern |
| 06/2013 - 12/2013 | Master Student
Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF, Darmstadt - Abteilung: Rezepturentwicklung und Dauerhaftigkeit <ul style="list-style-type: none">• Thema: "<i>Haftvermittler für Polyamid-Metall Verbunde</i>"• Abschluss: Master of Science (Note: 1,4) |
| 04/2011 - 07/2011 | Bachelor Student
Clemens-Schöpf-Institut für Organische Chemie, TU Darmstadt - Arbeitskreis Prof. M. Reggelin <ul style="list-style-type: none">• Thema: "<i>Aminosäuremodifizierte Arylalkine als Monomere chiraler Polyacetylene</i>"• Abschluss: Bachelor of Science (Note: 2,0) |
| 2006 - 2008 | Gymnasiale Oberstufe
Karl Rehbein Gymnasium Hanau
Abschluss: Abitur (Note: 2,0) |

München, den 08. März 2017

Christoph Meier
Ulrich-von-Hutten-Straße 25
81739 München

Darmstadt, 13.03.2017

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Unterschrift

Christoph Meier
Ulrich-von-Hutten-Straße 25
81739 München

Darmstadt, 13.03.2017

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe

Unterschrift
